

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 834 492 A2**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
08.04.1998 Bulletin 1998/15

(21) Numéro de dépôt: 97402312.9

(22) Date de dépôt: 02.10.1997

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C07C 25/18, C07C 311/48,  
C07C 381/12, C07F 17/00,  
C08F 220/12, C08F 230/04,  
C08G 77/24, G03F 7/029,  
G03F 7/039**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV RO SI**

(30) Priorité: 03.10.1996 CA 2187046

(71) Demandeur: **HYDRO-QUEBEC**  
Montréal Québec H2Z 1A4 (CA)

(72) Inventeurs:  
• **Vallee, Alain**  
Varenes, Québec, J3X 1Y9 (CA)

• **Armand, Michel**  
Montréal, Québec, H3T 1N2 (CA)  
• **Ollivrin, Xavier**  
38000 Grenoble (FR)  
• **Michot, Christophe**  
38000 Grenoble (FR)

(74) Mandataire: **Sueur, Yvette et al**  
**Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH,**  
78, Rue Carnot  
95240 Cormeilles-en-Parisis (FR)

(54) **Sulfonylimidures et sulfonylméthylures ioniques fluorés, leur procédé de préparation et leur utilisation comme photoamorceurs**

(57) L'invention concerne de nouveaux composés ioniques dans lesquels la partie cationique comprend au moins un biaryliodonium, un arylsulfonium, un arylacylsulfonium, un diazonium ou un cation organométallique, et l'anion est un anion sulfonylimidure fluoré ou sul-

fonyméthylure fluoré.

Ces composés sont utiles comme photoamorceurs pour la polymérisation ou la réticulation cationique ou pour la modification des paramètres de solubilité de polymères utilisés notamment comme photorésists.

**EP 0 834 492 A2**

**BEST AVAILABLE COPY**

## Description

La présente invention concerne des composés ioniques, un procédé pour leur préparation, et leur utilisation comme photoamorceurs pour la polymérisation ou la réticulation par voie cationique de monomères et de prépolymères, ou pour la modification des paramètres de solubilité de certains polymères qui peuvent être utilisés comme photorésists.

Une polymérisation mettant en jeu un mécanisme de type cationique présente de nombreux avantages. En particulier, elle est rapide, même à basse température, le taux d'utilisation du monomère est élevé et la sensibilité aux contaminants atmosphériques, notamment l'oxygène, est faible par comparaison aux polymérisations radicalaires ou anioniques.

Les monomères, les prépolymères et les polymères contenant des fonctions époxydes cycloaliphatiques et les éthers vinyliques sont utilisés de plus en plus notamment dans l'industrie des peintures, des vernis, des encres, des colles et des supports anti-adhésifs. De plus, les éthers vinyliques apparaissent d'une manière générale dénués de toxicité, contrairement aux acrylates ou aux méthacrylates. Les monomères et les prépolymères du type époxydes ou du type éther vinylique peuvent être polymérisés selon différentes méthodes, la polymérisation cationique étant particulièrement intéressante.

Les catalyseurs de polymérisation cationique sont d'une manière générale des acides au sens de Brønsted HX (donneurs de protons), ou des acides au sens de Lewis (accepteurs de doublets électroniques), ces derniers fonctionnant en présence d'un co-catalyseur source de protons. Il est nécessaire que ces acides soient suffisamment forts pour assurer la stabilité de l'espèce cationique portée soit par le monomère, soit par la chaîne macromoléculaire en croissance, ce qui signifie que l'anion correspondant X<sup>-</sup> doit posséder le pouvoir nucléophile le plus faible possible. Les acides de Brønsted les plus utilisés comme catalyseurs de polymérisation cationique sont CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, HClO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, HAsF<sub>6</sub> et SbF<sub>6</sub>. Ces acides se classent comme suit, en ce qui concerne les vitesses d'amorçage, de propagation ainsi que l'obtention des masses moléculaires les plus élevées :



Plus récemment, on a également utilisé des composés à caractère acide tels que le bis(perfluoroalkylsulfonyl)-imide (US-A-4,031,036, Koshar, et al) ou le bis(perfluoroalkylsulfonyl)méthane (US-A-3,632,843, Allen et al).

Il est connu que la préparation in situ de catalyseurs de polymérisation présente de nombreux avantages. La production in situ de l'acide capable de catalyser la réticulation d'un monomère permet en effet de mettre en forme un monomère ou un prépolymère fluide (matériau thermoplastique ou solution) et de lui donner ses propriétés définitives par exemple par simple action d'un rayonnement. Cette technique est très utilisée pour les encres, les peintures, les films adhésifs et les films anti-adhésifs. Il faut noter en outre que la préparation de l'acide in situ à partir d'un sel permet dans de nombreux cas d'éviter le stockage et la manipulation de composés acides plus corrosifs que les sels correspondants.

Les catalyseurs peuvent être préparés in situ par action de chaleur. Par exemple, des sels d'ammonium ou de métal de bis(perfluoroalkylsulfonyl) imide (US-A-4,031,036, Koshar, et al) ou des sels d'ammonium ou d'amine de bis(perfluoroalkylsulfonyl)méthane (US-A-3,632,843, Allen et al) ont été utilisés pour obtenir in situ, par chauffage, le bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide ou le bis(perfluoroalkylsulfonyl)méthane correspondant, qui agit ensuite comme catalyseur. Ces catalyseurs, dits "latents", ne présentent cependant qu'un intérêt limité du fait de la nécessité d'un chauffage prolongé à température élevée pour obtenir la libération de l'acide, cette libération étant en outre progressive, et non pas intégrale à l'initiation. Il en résulte d'une part une faible vitesse de réaction, et d'autre part des polymères de qualité médiocre en ce qui concerne la masse moléculaire, la polydispersité et la coloration.

Les catalyseurs acides peuvent également être préparés in situ par action d'un rayonnement actinique (tel que les photons dont la longueur d'onde correspond au rayonnement ultraviolet, visible, γ et X), ou d'un rayonnement β (faisceau d'électrons) sur un sel approprié. Un tel sel, qui présente une labilité chimique sous l'action d'un rayonnement actinique ou d'un rayonnement β amenant la libération de l'acide correspondant ayant une forte activité catalytique, est un photoamorceur. Les avantages d'un tel procédé sont multiples : la libération du catalyseur par irradiation est rapide et pratiquement totale, ce qui entraîne une initiation simultanée de la croissance des chaînes, et donc un répartition des masses plus homogène avec une moindre polydispersité, et de meilleures propriétés mécaniques. La polymérisation peut être effectuée à une température relativement basse, ce qui évite une décomposition ou une coloration des matériaux obtenus, ainsi que la formation de bulles lorsqu'un solvant est utilisé ou lorsque le mélange réactionnel contient un additif volatil que l'on souhaite conserver dans le matériau final et qui joue le rôle de plastifiant.

US-A-5,554,664 décrit des sels activables sous l'effet d'énergie dans lesquels le cation comprend au moins un cation choisi parmi les cations organo-métalliques comprenant un composé aromatique basé sur un arène ou un ligand pentadiényle et un métal de transition, et parmi les cations iodonium, les cations sulfonium, les cations phosphonium et les cations carbonium comprenant un métal de transition, et dans lesquels le nombre d'anions est suffisant pour

neutraliser la charge du cation, l'anion étant un tris(alkylsulfonyleméthylure), un bis(alkylsulfonyleimidure), un tris(arylsulfonyleméthylure) ou un bis(arylsulfonyleimidure) dans lesquels le groupe alkyle ou le groupe aryle est éventuellement perfluoré ou fortement fluoré. Les sels d'un simple métal, les sels de diazonium et les sels d'ammonium sont exclus. Ces sels peuvent être utilisés comme photoamorceur pour la polymérisation cationique d'oléfines.

Il est également connu d'utiliser des acides générés à l'aide d'un rayonnement actinique pour dégrader les résines contenues dans un film constituant un photorésist. Cette technique est particulièrement efficace pour les photorésists à amplification chimique, dans lesquels de très faibles quantités de protons catalysent la décomposition de groupements tels que des esters contenant un groupement dérivé d'un alcool tertiaire (tel que par exemple un groupement tertibutyle), faisant partie d'une chaîne macromoléculaire. Elle permet ainsi de modifier les paramètres de solubilité de la résine exposée à un rayonnement actinique et d'effectuer des opérations de masquage et de gravure sélectives telles qu'utilisées en microélectronique.

Les inventeurs ont maintenant trouvé de nouveaux composés ioniques qui permettent d'obtenir sous l'action d'un rayonnement actinique ou d'un rayonnement  $\beta$ , des acides qui se révèlent bons catalyseurs de polymérisation cationique ou de modification de polymères.

La présente invention a ainsi pour objet une nouvelle famille de composés ioniques, un procédé pour leur préparation, ainsi que leur utilisation comme photoamorceurs pour la polymérisation ou la réticulation de monomères par voie cationique, ou pour la modification de polymères, notamment lorsqu'ils sont utilisés comme photorésists.

Un composé ionique de la présente invention contient au moins un groupement  $A^+X^-$ , et il est caractérisé en ce que :

- $A^+$  est un groupe cationique choisi dans le groupe constitué par les groupements biaryliodonium, les groupements arylsulfonium, les groupements arylacylsulfonium, les groupements diazonium et les cations organométalliques comprenant un métal de transition complexé par au moins un cycle insaturé comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, ledit groupe cationique faisant éventuellement partie d'une chaîne polymère ;
- $X^-$  est un anion imidure  $[FSO_2NSO_2R'_F]^-$  ou  $[R'_FCH_2OSO_2NSO_2R'_F]^-$  ou  $[(R'_F)_2CHOSO_2NSO_2R'_F]^-$ , ou un anion méthylure  $[FSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$  ou  $[R'_FCH_2OSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$  ou  $[(R'_F)_2CHOSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$  dans lesquels :

1) Q représente :

- $H^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$  ou  $CN^-$  ;
- un radical alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- un radical aryle ou alkylaryle ou arylalkyle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- un groupe  $R''_F$ , un groupe  $R''_FSO_2$ , un groupe  $R''_FCH_2O-SO_2$  ou un groupe  $(R''_F)_2CHO-SO_2$  ;

2)  $R'_F$  et  $R''_F$ , ainsi que  $R''_F$  le cas échéant lorsque  $X^-$  est un anion méthylure, sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe constitué par le fluor, par les groupements perhaloalkyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par les groupements (perhaloalkyl)alcoxy ayant de 2 à 30 atomes de carbone, par les groupements cycloaliphatiques perhalogénés ayant de 3 à 30 atomes de carbone contenant éventuellement des hétéroatomes choisis parmi O et N et/ou portant éventuellement au moins un chaînon perhaloalkyle, et par les groupements aryles perhalogénés ayant de 6 à 30 atomes de carbone ; ou bien

3)  $R'_F$  et  $R''_F$  forment ensemble un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires perfluorés ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; ou bien

4) lorsque  $X^-$  est un anion méthylure,  $R'_F$  et  $R''_F$  d'une part, ou  $R'_F$  et  $R''_F$  d'autre part forment ensemble un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires perfluorés ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

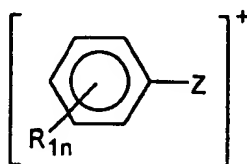
Comme exemples particulièrement intéressants d'anions  $X^-$ , on peut citer les anions sulfonimidures  $[FSO_2NSO_2R'_F]^-$ ,  $[CF_3CH_2OSO_2NSO_2R'_F]^-$  et  $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2R'_F]^-$ , dans lesquels le radical  $R'_F$  est F,  $CF_3CH_2O$ ,  $(CF_3)_2CH$  ou un groupement perfluoroalkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone (de préférence  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$  et  $C_{10}F_{21}$ ).

On peut également citer les anions sulfonyleméthylures  $[FSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$ ,  $[CF_3CH_2OSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$ , dans lesquels  $R'_F$  est F,  $CF_3CH_2O$ ,  $(CF_3)_2CH$  ou un groupement perfluoroalkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone (de préférence  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$  et  $C_{10}F_{21}$ ) ; Q est choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène,  $FSO_2$ ,  $CF_3CH_2O-SO_2$ ,  $(CF_3)_2CH-O-SO_2$ , les groupements alkyles, aryles, alkylaryles ou arylalkyles ayant au plus 30 atomes de carbone, les groupements perfluoroalkylsulfonyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone (de préférence  $CF_3SO_2$ ,  $C_2F_5SO_2$ ,  $C_4F_9SO_2$ ,  $C_6F_{13}SO_2$  et  $C_8F_{17}SO_2$ ) et les groupements perfluoroalkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone (de préférence  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$  et  $C_{10}F_{21}$ ) ; ou bien Q et  $R'_F$  forment ensemble un groupement divalent alkylène linéaire perfluoré ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Parmi les anions définis ci-dessus, ceux qui font partie du groupe constitué par  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_3C^-$ ,  $(FSO_2)_2CH^-$ ,  $(CF_3CH_2OSO_2)_2N^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2]_2N^-$ ,  $(CF_3CH_2OSO_2)_2CH^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2]_2CH^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2]_3C^-$ ,

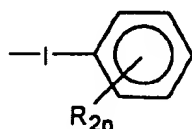
$[(CF_3)_2CHOSO_2]_3C^-$ ,  $[FSO_2NSO_2-CF_3]^-$ ,  $[FSO_2NSO_2C_2F_5]^-$ ,  $[(CF_3)_2CHO-SO_2NSO_2CF_3]^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2CF_3]^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2C_2F_5]^-$  et  $[(CF_3CH_2OSO_2NSO_2C_2F_5]^-$  sont particulièrement intéressants.

Un composé selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un monomère. Il se définit alors comme un composé  $A^+X^-$  dans lequel X est tel que défini précédemment et le cation  $A^+$  répond à la formule

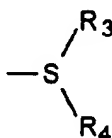


dans laquelle Z est choisi dans le groupe constitué par :

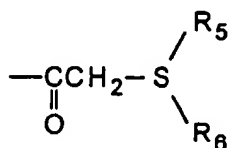
- les groupements arylodonium



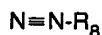
- les groupements sulfonium



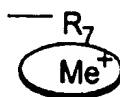
- les groupements acylsulfonium



- les groupements diazonium



- les groupements organométalliques



et dans laquelle  $R_{1n}$  représente de 1 à 4, de préférence 1 à 2 groupements identiques ou différents liés à l'un quelconque des atomes de carbone libres du groupe aryle,  $R_{2n}$  représente de 1 à 4, de préférence de 1 à 2 groupements identiques ou différents liés à l'un quelconque des atomes de carbone libres du groupe aryle, et les

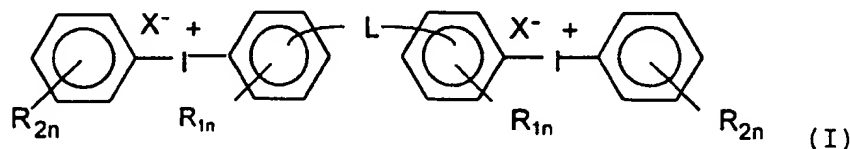
groupements  $R_{1n}$ ,  $R_{2n}$ , et  $R_3$  à  $R_8$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi :

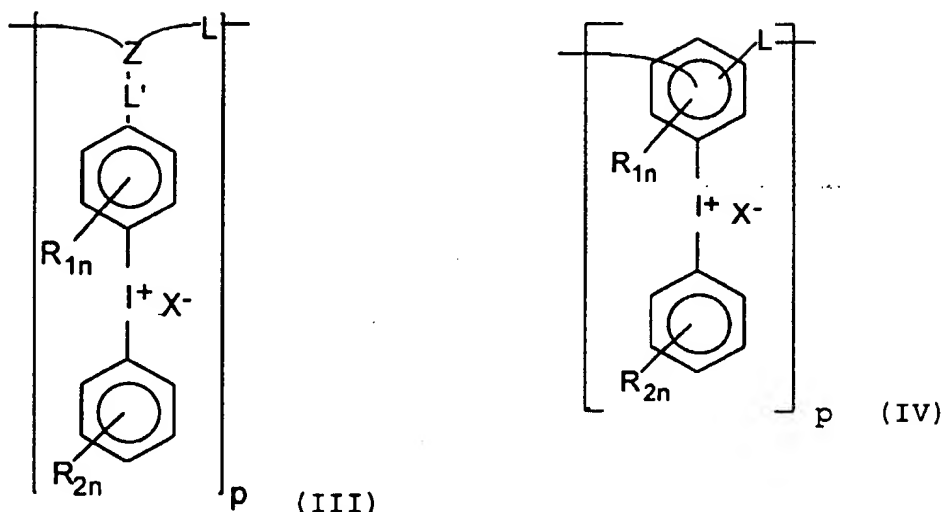
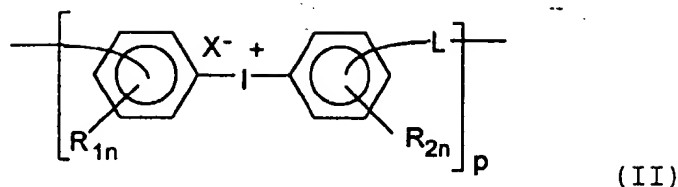
- les radicaux alkyles ou arylalkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- 5 - les radicaux alkényles ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux aryles ou alkylaryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone, incluant ceux qui ont des noyaux condensés ;
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et choisis dans le groupe constitué par les oxaalkyles, les azaalkyles, les thiaalkyles, les phosphalkyles, les oxaalkylènes, les azaalkylènes, les thiaalkylènes, les phosphalkylènes,
- 10 - les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et incluant un groupement sulfoxyde, un groupement sulfone, un groupement oxyde de phosphine, un groupement phosphonate, tous ces radicaux étant obtenus par addition d'oxygène sur les atomes de soufre ou de phosphore ;
- 15 - les radicaux hétérocycliques aromatiques ou alicycliques comprenant au moins un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par O, N, S et P ;
- 20 -  $-\text{NO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{F}$  ;
- ou bien deux substituants choisis parmi les  $R_{1n}$  et/ou deux substituants choisis parmi les  $R_{2n}$ , ou les substituants  $R_3$  et  $R_4$ , ou les substituants  $R_5$  et  $R_6$  forment ensemble un radical divalent qui forme un cycle avec le groupement qui les porte, ledit radical divalent étant choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylènes linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les biradicaux benzo portant éventuellement au moins un substituant choisi de
- 25 - préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, oxaalkyles ou alcényles ayant de 1 à 10 atomes de carbone, les groupements oxaalkylènes répondant à la formule  $-\text{R}'-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-\text{OR}'$  ou  $-\text{R}'\{[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_q-\text{OR}'$  dans lesquels  $\text{R}'$  est H ou un radical alkylène linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq q \leq 22$ .

30 Les composés monomères préférés sont ceux dans lesquels les substituants  $R_{1n}$ ,  $R_{2n}$ , et  $R_3$  à  $R_8$  sont choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle, le phényle, les oxaalkyles répondant à la formule  $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y$  ou  $\text{R}-[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_y$  dans lesquels R est H ou un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq y \leq 22$ .

35 Les composés de la présente invention peuvent également se présenter sous la forme d'oligomères ou de polymères polyioniques, constitués par une partie polycationique  $(\text{A}^+)_p$  comprenant plusieurs unités onium et par un nombre d'anions  $\text{X}^-$  suffisant pour assurer la neutralité électrique du composé, les unités onium étant choisies dans le groupe constitué par les biaryliodonium, les arylsulfonium, les arylacylsulfonium, les diazonium, les cations organométalliques comprenant un métal de transition complexé par au moins un cycle insaturé comprenant de 4 à 12 atomes de carbone.

40 Une famille particulière de composés polyioniques selon l'invention comprend les sels de polyiodonium dans lesquels une partie cationique qui comprend p unités  $\text{A}^+$  est associée à un nombre d'anions  $\text{X}^-$  tels que définis ci-dessus suffisant pour neutraliser la charge de la partie cationique, lesdits sels répondant à l'une des formules suivantes (I), (II), (III) ou (IV) :





dans lesquelles :

a1)  $\text{R}_{1n}$  et  $\text{R}_{2n}$  ont la signification donnée ci-dessus ;

a2)  $\text{L}'$  représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylènes linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, par les groupements phénylènes substitués ou non, par les groupements oxaalkylènes répondant à la formule  $-\text{R}'-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{R}'-$  ou  $-\text{R}'-[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_q-\text{O}-\text{R}'-$  dans lesquels  $\text{R}'$  est un radical alkylène linéaire ayant de 0 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq q \leq 22$ , par  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ , par les groupements siloxanes  $-\text{R}'-\text{O}-[\text{Si}(\text{R})_2\text{O}]_r-\text{R}'-$  ou  $-\text{O}-[\text{Si}(\text{R})_2\text{O}]_r-$  dans lesquels  $1 \leq r \leq 40$ ,  $\text{R}'$  a la signification donnée ci-dessus et  $\text{R}$  est un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou le 2-éthylhexyle ou le phényle, (de préférence  $\text{R} = \text{CH}_3$  ou phényle), ou par une liaison directe entre deux atomes de carbone de deux groupes aryles non condensés ;

a3)  $\text{L}$  représente un radical divalent choisi dans le groupe défini au point a2) ci-dessus pour  $\text{L}'$  ; ou bien  $\text{L}$  représente un segment constitué par au moins une unité monomère non ionique ou possédant un groupement ionique non sensible à l'action d'un rayonnement actinique ( $\text{L}$  représentant dans ce cas l'espacement moyen entre les groupements ioniques actifs) ;

a4)  $p$  représente le nombre d'unités récurrentes,  $2 \leq p \leq 1000$  ;

a5)  $\text{Z}$  représente  $\text{CH}$ ,  $\text{CR}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{SiR}$ ,  $\text{SiRO}_3$ ,  $\text{R}$  étant choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle et le phényle ;

a6)  $\text{X}$  est tel que défini précédemment.

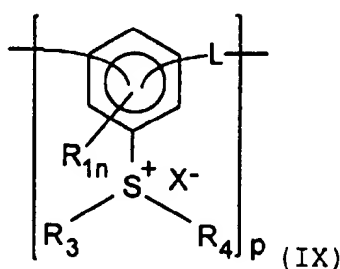
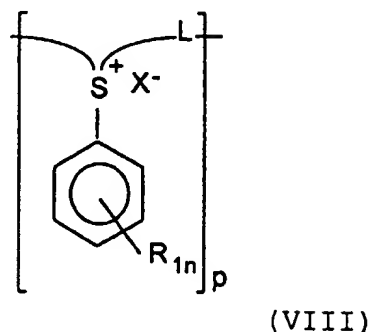
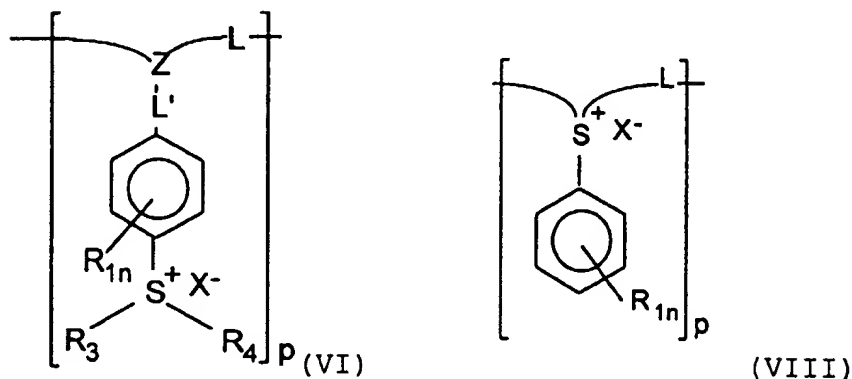
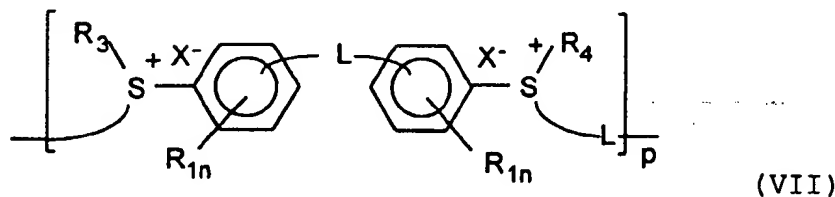
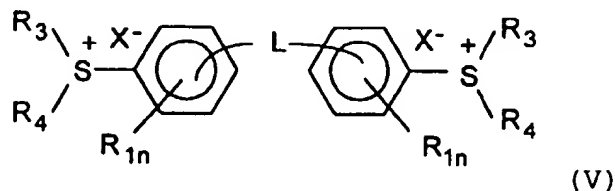
Parmi les composés du type polyiodonium, on préfère tout particulièrement ceux dans lesquels les substituants  $\text{R}_{1n}$  et  $\text{R}_{2n}$  sont choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle, le phényle, les oxaalkyles répondant à la formule  $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-$  ou  $\text{R}-[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_y-$  dans lesquels  $\text{R}-$  est un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq y \leq 22$ .

Lorsque le composé polyiodonium de l'invention répond à l'une des formules (I) ou (II), il se présente sous la forme d'un dimère ou d'un polymère comprenant les groupements ioniques iodonium dans la chaîne du polymère.

Lorsque le composé polyiodonium répond à l'une des formules (III) ou (IV), il se présente sous la forme d'un polymère dans lequel les groupements ioniques iodonium sont portés par des substituants pendants.

Une autre famille de composés polyioniques selon l'invention comprend les sels de polysulfonium dans lesquels une partie cationique qui comprend au moins deux unités  $\text{A}^+$  est associée à un nombre d'anions  $\text{X}^-$  tels que définis ci-

dessus, suffisant pour neutraliser la charge de la partie cationique, lesdits sels répondant à l'une des formules (V), (VI), (VII), (VIII) ou (IX) suivantes :



dans laquelle :

b1)  $\text{R}_{1n}$  représente de 1 à 4, de préférence 1 à 2 groupements identiques ou différents liés à l'un quelconque des atomes de carbone libres du groupe aryle, les substituants  $\text{R}_{1n}$  et les substituants  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  étant choisis indépendamment les uns des autres parmi :

- les radicaux alkyles ou arylalkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux alkényles ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux aryles ou alkylaryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone, incluant ceux qui ont des noyaux condensés ;
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et choisis dans le groupe constitué par les oxaalkyles, les

azaalkyles, les thiaalkyles, les phosphoalkyles, les oxaalkylènes, les azaalkylènes, les thiaalkylènes, les phosphoalkylènes,

- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et incluant un groupement sulfoxyde, un groupement sulfone, un groupement oxyde de phosphine, un groupement phosphonate, tous ces radicaux étant obtenus par addition d'oxygène sur les atomes de soufre ou de phosphore ;
- les radicaux hétérocycliques aromatiques ou alicycliques comprenant au moins un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par O, N, S et P ;
- -NO, -CN, -OH, -Cl, -Br, -I, -F ;

ou bien les groupements  $R_3$  et  $R_4$  portés par un même atome de soufre d'une part, et/ou deux substituants choisis parmi les  $R_{1n}$  d'autre part forment ensemble un radical divalent qui forme un cycle avec le groupement qui les porte, ledit radical divalent étant choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylènes linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, par les biradicaux benzo portant éventuellement au moins un substituant choisi de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, oxaalkyles ou alcényles ayant de 1 à 10 atomes de carbone, et par les groupements oxaalkylènes répondant à la formule  $-R'-(OCH_2CH_2)_q-O-R'$  ou  $-R'-[OCH(CH_3)CH_2]_q-O-R'$  dans lesquels  $R'$  est un radical alkylène linéaire ayant de 0 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq q \leq 22$  ;

b2)  $L'$  est tel que défini au paragraphe a2) ci-dessus ;

b3)  $L$  est tel que défini au paragraphe a3) ci-dessus ;

b4)  $p$  représente le nombre d'unités récurrentes,  $2 \leq p \leq 1000$  ;

b5)  $Z$  représente CH, CR, N, SiR, SiRO<sub>3</sub>, R étant un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou le 2-éthylhexyle ou le phényle ;

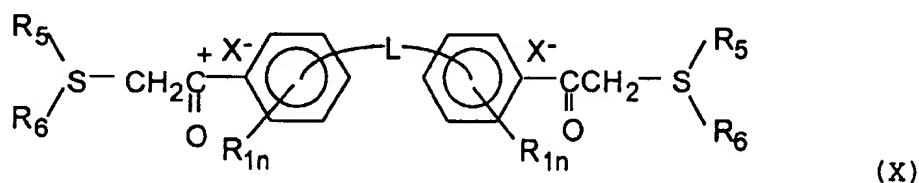
b6)  $X$  est tel que défini précédemment.

On préfère tout particulièrement les composés polysulfonium dans lesquels les substituants  $R_{1n}$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle, le phényle, les oxaalkyles répondant à la formule  $R-(OCH_2CH_2)_y-$  ou  $R-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$  dans lesquels R est un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq y \leq 22$ .

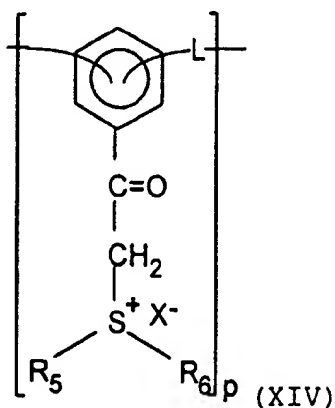
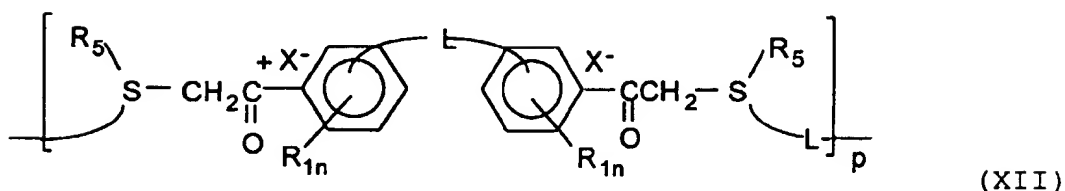
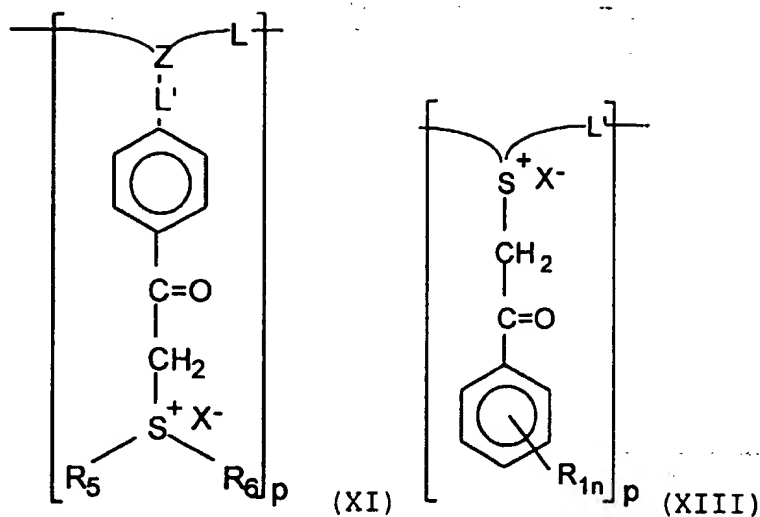
Lorsqu'un composé polysulfonium de l'invention répond à l'une des formules (V), (VII) ou (VIII), il se présente sous la forme d'un polymère portant des groupements ioniques dans la chaîne.

Lorsqu'un composé polysulfonium répond à l'une des formules (VI) ou (IX), il se présente sous la forme d'un polymère sur lesquels les groupements ioniques sont portés par des groupements latéraux.

Une autre famille de composés polyioniques selon l'invention comprend les sels de polysulfonium dans lesquels une partie cationique qui comprend au moins deux unités  $A^+$  est associée à un nombre d'anions  $X^-$  tels que définis ci-dessus suffisant pour neutraliser la charge de la partie cationique, lesdits sels répondant à l'une des formules suivantes (X), (XI), (XII), (XIII) ou (XIV) :







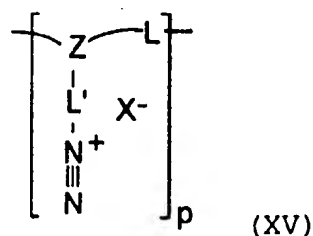
dans lesquelles :

- c1)  $R_{1n}$  a la signification donnée ci-dessus au paragraphe b1), et les substituants  $R_5$  et  $R_6$  ont la même signification que les substituants  $R_3$  et  $R_4$  définis ci-dessus au paragraphe b1) ;
- c2)  $L'$  a la signification donnée au paragraphe a2) ci-dessus ;
- c3)  $L$  a la signification donnée au paragraphe a3) ci-dessus ;
- c4)  $p$  représente le nombre d'unités récurrentes,  $2 \leq p \leq 1000$  ;
- c5)  $Z$  a la signification donnée au paragraphe a5) ci-dessus ;
- c6)  $X$  est tel que défini précédemment.

Parmi les composés polyacylsulfonium, on préfère tout particulièrement ceux dans lesquels les substituants  $R_{1n}$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle, le phényle, les oxaalkyles répondant à la formule  $R-(OCH_2CH_2)_y-$  ou  $R-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$  dans les-

quels R est un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq y \leq 22$ .

Une quatrième famille de composés selon l'invention comprend les sels dans lesquels la partie cationique  $AP^+$  est de polydiazonium répondant à la formule (XI)



dans laquelle

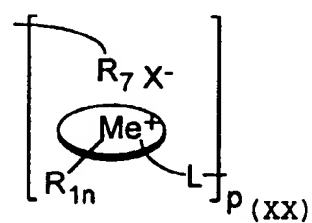
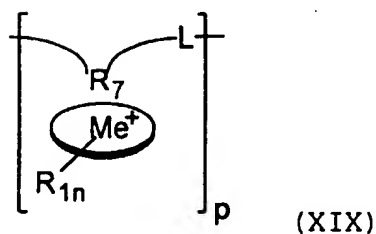
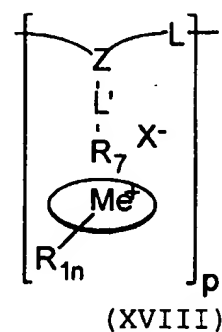
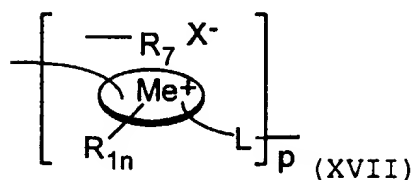
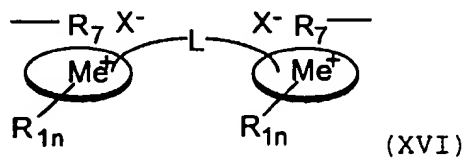
d1) L' a la signification donnée au paragraphe a2) ci-dessus ;

d2) L a la signification donnée au paragraphe a3) ci-dessus ;

d3) p représente le nombre d'unités récurrentes,  $2 \leq p \leq 1000$

d4) X a la signification donnée précédemment.

Une cinquième famille de composés selon l'invention comprend les polyonium organométalliques répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles

e1)  $R_{1n}$  a la signification donnée au paragraphe b1) ci-dessus et le substituant  $R_7$  est choisi parmi :

- les radicaux alkyles ou arylalkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux alkényles ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux aryles ou alkylaryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone, incluant ceux qui ont des condensés ;
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et choisis dans le groupe constitué par les oxaalkyles, les azaalkyles, les thiaalkyles, les phosphalkyles, les oxaalkylènes, les azaalkylènes, les thiaalkylènes, les phosphalkylènes,
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et incluant un groupement sulfoxyde, un groupement sulfone, un groupement oxyde de phosphine, un groupement phosphonate, tous ces radicaux étant obtenus par addition d'oxygène sur les atomes de soufre ou de phosphore ;
- les radicaux hétérocycliques aromatiques ou alicycliques comprenant au moins un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par O, N, S et P ;
- -NO, -CN, -OH, -Cl, -Br, -I, -F ;

e2) L' a la signification donnée au paragraphe a2) ci-dessus ;

e3) L a la signification donnée au paragraphe a3) ci-dessus ;

e4) p représente le nombre d'unités récurrentes,  $2 \leq p \leq 1000$  ;

e5) Z a la signification donnée au paragraphe a5) ci-dessus

e6) X a la signification donnée précédemment ;

e7) Me représente un métal de transition choisi dans le groupe des éléments de transition des colonnes 3 à 12 (lignes 3 à 6) de la classification périodique.

Comme exemples de composés dans lesquels la partie cationique est un polycation organométallique, on peut citer les polymères contenant les unités ferrocénium, (en particulier ceux qui incorporent l'unité vinylferrocène, les unités polyalkylbenzène-fer-cyclopentadiène), les polymères qui incorporent des unités nickelocénium, et les polymères qui incorporent des unités tricarbonyl manganèsecyclopentadiène.

Parmi les composés du type polymère, on préfère particulièrement ceux pour lesquels  $2 \leq p \leq 30$ .

Les composés ioniques  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de la présente invention sont en général insolubles dans l'eau. Ils peuvent donc être préparés par un procédé consistant à effectuer une métathèse dans l'eau ou dans un mélange eau/alcool léger (méthanol, éthanol, propanol) entre un sel soluble  $A^+X_1^-$  ou  $(A^+X_1^-)_p$  dans lequel  $X_1^-$  est un anion de caractère hydrophile, et un composé  $A_1^+X^-$  soluble dans l'eau,  $A_1^+$  étant un cation fortement hydrophile.

Les sels solubles  $A^+X_1^-$  dans lesquels  $A^+$  représente un cation idonium, sulfonium, acylsulfonium, diazonium ou un cation organométallique tel que défini ci-dessus, et les sels solubles  $(A^+X_1^-)_p$  dans lesquels  $(A^+)_p$  représente un polycation polyidonium, polysulfonium, polyacylsulfonium ou polydiazonium, ou un polycation organométallique, tels que définis précédemment, sont choisis de préférence parmi les sels dans lesquels l'anion  $X_1^-$  est un hydroxyde, un chlorure, un bromure, un hydrosulfate, un dihydrosulfate ou un méthylsulfonate. Ces anions étant fortement solvatés par l'eau ou les alcools légers, ils favorisent la solubilité.

Les composés  $A_1^+X^-$  solubles dans l'eau ou dans les mélanges alcool/eau sont choisis de préférence parmi les sulfonimides et les sulfonylméthanés de sodium, de potassium, d'ammonium, de calcium ou de magnésium. Le choix du cation dépend bien entendu de la facilité d'obtention et du minimum d'hydrophilie requise pour entraîner la solubilité.

Lorsqu'un composé  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de l'invention est préparé à partir d'un sel  $A^+X_1^-$  ou  $(A^+X_1^-)_p$  dans lequel  $X_1$  est un chlorure, un bromure, un alkylsulfonate, un alkyloxysulfonate ou un arylsulfonate, dont les sels de sodium  $NaX_1$  ou de potassium  $KX_1$  sont insolubles dans les solvants usuels, il est avantageux de conduire la réaction en présence d'un sel  $NaX$  ou  $KX$ . La solubilité de ces sels dans les solvants même de moyenne polarité étant appréciable, les sels insolubles tel que  $NaCl$ ,  $KBr$  précipitent alors que le composé ionique de l'invention reste en solution. Comme solvants, on peut citer l'acétone, le méthyléthylcétone, l'acétonitrile, le THF, les esters tels que les formiates ou l'acétate de méthyle ou d'éthyle.

Il faut noter que tout autre procédé d'échange ionique peut être mis en oeuvre, par exemple un procédé utilisant une résine échangeuse d'ions, ou un procédé de précipitation sélective.

Les inventeurs ont trouvé de manière surprenante que les composés possédant des groupements fluorosulfonyles  $FSO_2$  étaient stables en présence de cations sensibles au rayonnement actinique et que les acides libérés étaient actifs pour amorcer des réactions de polymérisation ou de réticulation par l'intermédiaire d'espèces cationiques. De plus, les anions dont la charge négative est délocalisée sur les groupement  $FSO_2$  sont apparus comme susceptibles d'induire des solubilités remarquables des sels correspondants dans des solvants usuels, comparables à celles obtenues avec les groupements perfluoroalkyles. Les anions contenant un ou plusieurs groupements  $FSO_2$  en remplacement des groupements perfluoroalkyles ont cependant un poids moléculaire moindre et sont donc actifs à des fractions pondérales plus faibles. Leur coût est plus avantageux, ne faisant pas appel à des méthodes de fluoration chimique qui ont

de faibles rendements. Les mêmes propriétés de solubilité et d'activité en polymérisation ont été observées avec les composés contenant les groupements  $R_F-CH_2O-SO_2^-$  et  $(R_F)_2CHO-SO_2^-$ ,  $R_F$  représentant un groupement fluoroalkyle. De manière surprenante, la liaison carbone-oxygène d'un groupement  $R_F-CH_2O-SO_2^-$  ou  $(R_F)_2CHO-SO_2^-$  est stable à l'hydrolyse, contrairement à ce qui est observé avec les esters sulfoniques hydrocarbonés ( $R-CH_2O-SO_2^-$ ). En outre, les anions comprenant les groupements  $R_F-CH_2O-SO_2^-$  et  $(R_F)_2CHO-SO_2^-$  sont facilement obtenus à partir des dérivés  $-SO_2F$  ou  $-SO_2Cl$  par action des alcools halogénés correspondants  $R_FCH_2OH$  et  $(R_F)_2CHOH$  qui sont produits industriellement. Comparés aux composés analogues ayant des groupements  $CF_3SO_2^-$ , les composés contenant un groupement  $FSO_2^-$  sont moins corrosifs vis-à-vis des métaux comme l'aluminium car ils forment une couche protectrice de fluorure, ce qui est un élément important en technologie des peintures. Il apparaît que les groupements  $R_FCH_2OSO_2^-$  et  $(R_F)_2CHOSO_2^-$  aient un comportement analogue à celui des groupements  $FSO_2^-$ .

La présente invention a par conséquent également pour objet l'utilisation des composés ioniques de l'invention comme photoamorceurs sources d'acides de Brønsted catalyseurs de polymérisation ou de réticulation de monomères ou de prépolymères capables de réagir par voie cationique, ou catalyseurs pour la modification de polymères. Le procédé de polymérisation ou de réticulation de monomères ou de prépolymères capables de réagir par voie cationique est caractérisé en ce que l'on utilise un composé de l'invention comme photoamorceur source d'acide catalysant la réaction de polymérisation.

Lorsque le composé  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de l'invention est destiné à être utilisé comme photoamorceur pour la polymérisation de monomères ou de prépolymères polymérisant par voie cationique, le choix des groupements  $R_1$  à  $R_8$  est effectué parmi les radicaux ci-dessus pour augmenter la solubilité dudit composé dans les solvants de mise en oeuvre des monomères ou des prépolymères et en fonction des propriétés souhaitées pour le polymère final. Par exemple, le choix de radicaux alkyles non substitués donne une solubilité dans les milieux peu polaires. Le choix de radicaux comprenant un groupe oxa ou une sulfone donne une solubilité dans les milieux polaires. Les radicaux incluant un groupement sulfoxyde, un groupement sulfone, un groupement oxyde de phosphine, un groupement phosphonate obtenu par addition d'oxygène sur les atomes de soufre ou de phosphore peuvent conférer au polymère obtenu des propriétés améliorées en ce qui concerne l'adhésion, la brillance, la résistance à l'oxydation ou aux UV.

Les monomères et les prépolymères qui peuvent être polymérisés ou réticulés à l'aide des photoamorceurs de la présente invention sont ceux qui peuvent subir une polymérisation cationique.

Parmi les monomères, on peut citer les monomères qui comportent une fonction éther cyclique, une fonction thioéther cyclique ou une fonction amine cyclique les composés vinyliques, (plus particulièrement les éthers vinyliques), les oxazolines, les lactones et les lactames.

Parmi les monomères du type éther ou thioéther cyclique, on peut citer l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxétane, l'épichlorhydrine, le tétrahydrofurane, l'oxyde de styrène, l'oxyde de cyclohexène, l'oxyde de vinylcyclohexène, le glycidol, l'oxyde de butylène, l'oxyde d'octylène, les éthers et les esters de glycidyle (par exemple le méthacrylate ou l'acrylate de glycidyle, le phényl glycidyl éther, le diglycidyléther de bisphénol A ou ses dérivés fluorés), les acétals cycliques ayant de 4 à 15 atomes de carbone (par exemple le dioxolane, le 1,3-dioxane, le 1,3-dioxépane).

Parmi les composés vinyliques, les éthers vinyliques constituent une famille très importante de monomères sensibles en polymérisation cationique. A titre d'exemple, on peut citer l'éthyl vinyl éther, le propyl vinyl éther, l'isobutyl vinyl éther, l'octadécyl vinyl éther, l'éthylèneglycol monovinyl éther, le diéthylèneglycol divinyl éther, le butanediol monovinyl éther, le butanediol divinyl éther, l'hexanediol divinyl éther, l'éthylèneglycol butyl vinyl éther, le triéthylèneglycol méthyl vinyl éther, le cyclohexanediméthano monovinyl éther, le cyclohexanediméthanol divinyl éther, le 2-éthylhexyl vinyl éther, le poly-THF-divinyl éther ayant une masse comprise entre 150 et 5000, le diéthylèneglycol monovinyl éther, le triméthylolpropane trivinyl éther, l'aminopropyl vinyl éther, le 2-diéthylaminoéthyl vinyl éther.

On peut également citer les éthers méthyl-vinyliques qui contiennent un ou plusieurs groupements  $CH_3CH=CH-O-$  et qui sont avantageusement obtenus par isomérisation des éthers allyliques correspondants en présence d'un catalyseur tel que  $(\Phi_3P)_2RuCl_2$ .

Comme autres composés vinyliques qui peuvent être soumis à une polymérisation cationique en présence d'un composé polyionique de l'invention utilisé en tant que photoamorceur, on peut citer à titre d'exemple les 1,1-dialkyléthylènes (par exemple l'isobutène), les monomères aromatiques vinyliques (par exemple le styrène, les  $\alpha$ -alkylstyrène, notamment l' $\alpha$ -méthylstyrène, le 4-vinylanisole, l'acénaphène), les composés N-vinyliques (par exemple la N-vinylpyrrolidone ou les N-vinyl sulfonamides).

Parmi les prépolymères, on peut citer les composés dans lesquels des groupements époxy sont portés par une chaîne aliphatique, une chaîne aromatique, ou une chaîne hétérocyclique, par exemple les éthers glycidiques du bisphénol A éthoxylés par 3 à 15 unités d'oxyde d'éthylène, les siloxanes possédant des groupements latéraux du type époxycyclohexène-éthyle obtenus par hydrosilylation des copolymères de di alkyl, d'alkylaryl ou de diaryl siloxane avec le méthyl hydrogénosiloxane en présence d'oxyde de vinylcyclohexène, les produits de condensation du type solgel obtenus à partir du triéthoxy ou du triméthoxy silapropylcyclohexène oxyde, les uréthanes incorporant les produits de réaction du butanediol monovinyléther et d'un alcool de fonctionnalité supérieure ou égale à 2 sur un di ou un tri isocyanate aliphatique ou aromatique.

Le procédé de polymérisation selon l'invention comprend une première étape au cours de laquelle on mélange au moins un monomère ou prépolymère capable de polymériser par voie cationique et au moins un composé ionique  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de l'invention, et une deuxième étape au cours de laquelle on soumet le mélange obtenu à un rayonnement actinique ou un rayonnement  $\beta$ . De préférence, le mélange réactionnel est soumis au rayonnement après avoir été mis sous forme d'une couche mince ayant une épaisseur inférieure à 5 mm, de préférence sous forme d'un film mince ayant une épaisseur inférieure ou égale à 500  $\mu m$ . La durée de la réaction dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la puissance de la source à la longueur d'onde  $\lambda$  active. Elle est définie par la vitesse de défilement devant la source, qui est comprise entre 300 m/min et 1 cm/min. Des couches de matériau final ayant une épaisseur supérieure à 5 mm peuvent être obtenues en répétant plusieurs fois l'opération consistant à épandre une couche et à la traiter par le rayonnement.

Généralement, la quantité de photoamorceur utilisé est comprise entre 0,01 et 15 % en poids par rapport au poids de monomère ou de prépolymère, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids.

Un composé ionique  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de la présente invention peut être utilisé comme photoamorceur en l'absence de solvant, notamment lorsque l'on souhaite polymériser des monomères liquides dans lesquels le sel est soluble ou aisément dispersable. Cette forme d'utilisation est particulièrement intéressante, car elle permet de supprimer les problèmes liés aux solvants (toxicité, inflammabilité).

Un composé ionique  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de la présente invention peut également être utilisé en tant que photoamorceur sous forme d'une solution homogène dans un solvant inerte vis-à-vis de la polymérisation, prête à l'emploi et aisément dispersable, en particulier dans le cas où le milieu à polymériser ou à réticuler présente une viscosité élevée.

Comme exemple de solvant inerte, on peut citer les solvants volatils, tels que l'acétone, la méthyl-éthyl cétone et l'acétonitrile. Ces solvants serviront simplement à diluer les produits à polymériser ou à réticuler (pour les rendre moins visqueux, surtout lorsqu'il s'agit d'un prépolymère). Ils seront éliminés après la polymérisation ou la réticulation par séchage. On peut également citer les solvants non volatils. Un solvant non volatil sert également à diluer les produits que l'on veut polymériser ou réticuler, et à dissoudre le sel  $A^+X^-$  de l'invention utilisé comme photoamorceur, mais il restera dans le matériau formé et il agit ainsi comme plastifiant. A titre d'exemple, on peut citer le carbonate de propylène, la  $\gamma$ -butyrolactone, les éther-esters des mono-, di-, tri- éthylène ou propylène glycols, les éther-alcools des mono-, di-, triéthylène ou propylène glycols, les plastifiants tels que les esters de l'acide phtalique ou de l'acide citrique.

Dans un autre mode de mise en oeuvre de l'invention, on utilise comme solvant ou diluant un composé réactif vis-à-vis de la polymérisation, qui est un composé de faible masse moléculaire et de faible viscosité qui va jouer à la fois le rôle de monomère polymérisable et le rôle de solvant ou de diluant pour des monomères plus visqueux ou des prépolymères utilisés conjointement. Après la réaction, ces monomères ayant servi de solvant font partie du réseau macromoléculaire finalement obtenu, leur intégration étant plus grande lorsqu'il s'agit de monomères bi-fonctionnels. Le matériau obtenu après irradiation ne contient plus de produits ayant un faible poids moléculaire et une tension de vapeur appréciable, ou susceptibles de contaminer les objets avec lesquels le polymère est en contact. A titre d'exemple, un solvant réactif peut être choisi parmi les mono et di éthers vinyliques des mono-, di-, tri-, tétraéthylène et propylène glycols, la N-méthylpyrrolidone, le 2-propényléther du carbonate de propylène commercialisé par exemple sous la dénomination PEPC par la société ISP, New Jersey, Etats-Unis.

Pour irradier le mélange réactionnel, le rayonnement peut être choisi parmi le rayonnement ultraviolet, le rayonnement visible, les rayons X, les rayons  $\gamma$  et le rayonnement  $\beta$ . Lorsque l'on utilise la lumière ultraviolette comme rayonnement actinique, il peut être avantageux d'ajouter aux photoamorceurs de l'invention des photosensibilisateurs destinés à permettre une photolyse efficace avec les longueurs d'ondes moins énergétiques que celles correspondant au maximum d'absorption du photoamorceur, telles que celles émises par les dispositifs industriels, ( $\lambda \approx 300$  nm pour les lampes à vapeur de mercure en particulier). De tels additifs sont connus, et à titre d'exemples non limitatifs, on peut citer l'anthracène, le diphenyl-9,10-anthracène, le pérylène, la phénothiazine, le tétracène, la xanthone, la thioxanthone, l'acétophénone, la benzophénone, les 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines et leurs dérivés, en particulier les dérivés de substitution sur les noyaux aromatiques par des radicaux alkyles, oxa- ou aza-alkyles permettant entre autre de changer la longueur d'onde d'absorption. L'isopropylthioxantone est un exemple de photosensibilisateur préféré lorsque l'on utilise un composé iodonium selon l'invention comme photoamorceur.

Parmi les différents types de rayonnement mentionnés, le rayonnement ultraviolet est particulièrement préféré. D'une part, il est plus commode d'emploi que les autres rayonnements mentionnés. D'autre part, les photoamorceurs sont en général directement sensibles aux rayons UV et les photosensibilisateurs sont d'autant plus efficaces que la différence d'énergie ( $\delta\lambda$ ) est plus faible.

Les composés ioniques de l'invention peuvent aussi être mis en oeuvre en association avec des amorceurs de type radicalaire générés thermiquement ou par action d'une radiation actinique. Il est ainsi possible de polymériser ou de réticuler des mélanges de monomères ou de prépolymères contenant des fonctions dont les modes de polymérisation sont différents, par exemple des monomères ou des prépolymères polymérisant par voie radicalaire et des monomères ou des prépolymères polymérisant par voie cationique. Cette possibilité est particulièrement avantageuse pour créer des réseaux interpénétrés ayant des propriétés physiques différentes de celles qui seraient obtenues par

simple mélange des polymères issus des monomères correspondants. Les éthers vinyliques ne sont pas ou sont peu actifs par amorçage radicalaire. Il est donc possible, dans un mélange réactionnel contenant un photoamorceur selon l'invention, un amorceur radicalaire, au moins un monomère du type éther vinylique et au moins un monomère comprenant des doubles liaisons non activées telles que celles des groupes allyliques, d'effectuer une polymérisation séparée de chaque type de monomère. Il est par contre connu que les monomères déficients en électrons, tels que les esters ou les amides de l'acide fumarique, de l'acide maléique, de l'acide acrylique ou méthacrylique, de l'acide itaconique, de l'acrylonitrile, du méthacrylonitrile, la maléimide et ses dérivés, forment en présence d'éthers vinyliques riches en électrons, des complexes de transfert de charge donnant des polymères alternés 1:1 par amorçage radicalaire. Un excès initial de monomères vinyliques par rapport à cette stoechiométrie permet de préserver des fonctions polymérisables par initiation cationique pure. Le déclenchement de l'activité d'un mélange d'amorceur radicalaire et d'amorceur cationique selon l'invention peut être fait simultanément pour les deux réactifs dans le cas par exemple d'insolation par un rayonnement actinique d'une longueur d'onde pour laquelle les photoamorceurs de l'invention et les amorceurs radicalaires choisis sont actifs, par exemple à  $\lambda = 250$  nm. A titre d'exemple, on peut citer comme amorceurs les produits commerciaux suivants : Irgacure 184®, Irgacure 651®, Irgacure 261® Quantacure DMB®, Quantacure ITX®.

Il peut aussi être avantageux d'utiliser les deux modes de polymérisation d'une manière séquentielle, pour former dans un premier temps des prépolymères dont la mise en forme est aisée et dont le durcissement, l'adhésion, la solubilité ainsi que le degré de réticulation peuvent être modifiés par le déclenchement de l'activité de l'amorceur cationique. Par exemple, un mélange d'un amorceur radicalaire thermodissociable et d'un photoamorceur cationique selon l'invention permet de réaliser des polymérisations ou des réticulations séquentielles, d'abord sous l'action de la chaleur, puis sous l'action d'un rayonnement actinique. D'une manière similaire, si l'on choisit un amorceur radicalaire et un photoamorceur cationique selon l'invention, le premier étant photosensible à des longueurs d'ondes plus longues que celle déclenchant le photoamorceur selon l'invention, on obtient une réticulation en deux étapes contrôlables. Des amorceurs radicalaires peuvent être par exemple Irgacure® 651 permettant d'amorcer des polymérisations radicalaires à des longueurs d'onde de 365 nm.

L'invention a également pour objet l'utilisation composés ioniques  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de l'invention pour les réactions d'amplification chimique de photoresists pour la microlithographie. Lors d'une telle utilisation, un film d'un matériau comprenant un polymère et un composé ionique de l'invention est soumis à une irradiation. L'irradiation provoque la formation de l'acide HX, qui catalyse la décomposition ou la transformation du polymère. Après décomposition ou transformation du polymère sur les parties du film qui ont été irradiées, les monomères formés ou le polymère transformé sont éliminés et il reste une image des parties non exposées. Pour cette application particulière, il est avantageux d'utiliser des composés polymères comprenant des unités vinyliques portant un substituant ionique. Parmi ces composés, on peut citer les sels de polyiodonium répondant à la formule (II), les sels de polysulfonium répondant à la formule (VI), les polyacysulfonium répondant à la formule (XI), les polydiazonium répondant à la formule (XV), les sels de complexes organo-métalliques répondant à la formule (VIII). Ces composés permettent d'obtenir après photolyse des produits qui ne sont pas volatils, et donc pas odorants lorsqu'il s'agit de sulfures. Parmi les composés de l'invention, on préfère tout particulièrement les polysulfonium qui sont particulièrement efficaces comme photoamorceur, les phénacysulfonium et les polymères et copolymères de vinyl ferrocène qui peuvent être obtenus facilement. Parmi les polymères qui peuvent ainsi être modifiés en présence d'un composé de l'invention, on peut citer notamment les polymères contenant des motifs ester ou des motifs aryléther d'alcool tertiaire, par exemple les poly(phthalaldéhydes), les polymères de bisphénol A et d'un diacide, le polytertibutoxycarbonyl oxystyrène, le polytertibutoxy- $\alpha$ -méthylstyrène, le polyditertibutylfumarate-coallyltriméthylsilane et les polyacrylates d'un alcool tertiaire, en particulier le polyacrylate de tertibutyle. D'autres polymères sont décrits dans J.V. Crivello et al, Chemistry of Materials 8, 376-381, (1996).

Les composés ioniques  $A^+X^-$  ou  $(A^+X^-)_p$  de la présente invention, qui présentent une grande stabilité thermique, offrent de nombreux avantages par rapport aux sels connus de l'art antérieur.

La présente invention est décrite ci-après plus en détail, par les exemples suivants qui sont donnés à titre d'illustration.

#### Exemple 1

A 100 ml d'une solution d'eau déionisée qui contient 15 g de bis-fluorosulfonimide de potassium  $KN(SO_2F)_2$  et qui a été maintenue à 0°C, on a ajouté 21 g ( $1,43 \times 10^{-3}$  mole) de chlorure de diphenyl-iodonium,  $(C_6H_5)_2I^+Cl^-$ . Le mélange a été agité pendant 1 heure à l'abri de la lumière. Le précipité formé, correspondant au bis-fluorosulfonylimide de diphenyliodonium  $[N(SO_2F)_2]^+[(C_6H_5)_2I]^+$ , a été séparé par filtration, lavé à l'eau froide et séché sous vide.

Rendement : 91 % (27,8 g)

Analyse élémentaire: H : 2,2% ; C : 31,4% ; N : 3% ; F : 8,24% ; S : 14,1% ; I : 27,6%

## Exemple 2

0,16 g d'hydrure de lithium ont été mis en suspension dans 25 ml de THF anhydre. 1,53 ml de trifluoroéthanol ont été ajoutés goutte à goutte et sous agitation. Après la fin de la réaction et du dégagement d'hydrogène, on a obtenu le trifluoroéthoxyde de lithium. La solution a été filtrée et refroidie à 0°C. On a alors ajouté par portions, 2,03 g de bis-fluorosulfonylimidure de sodium,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ . Après une heure de réaction à 25°C, le précipité de fluorure de lithium a été séparé par centrifugation. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif et le produit résultant  $\text{Na}[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_2]_2\text{Na}$  a été dissous dans 50 ml d'eau. Après filtration, on a ajouté au filtrat 3,2 g de chlorure de diphenyliodonium,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$ . Le précipité formé a été agité à 0°C pendant 2 heures à l'abri de la lumière puis séparé par filtration, lavage à l'eau froide et séchage sous vide. On a obtenu 7,2 g (rendement 88%) de  $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_2]_2\text{N}^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ .

## Exemple 3

Un échantillon de toluènesulfonate de (4-octyloxyphényl)phényle iodonium (en abrégé : C8-O-iodonium) a été préparé selon la méthode de Crivello et al. (*J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, (1989), 27, 3951-3968) en faisant réagir l'hydroxytosyloxyiodobenzène sur l'octyloxybenzène dans un mélange acétonitrile / acide acétique. L'octyloxybenzène a été obtenu au préalable par réaction du phénate de sodium sur le bromooctane dans un mélange eau/toluène par catalyse à transfert de phase en présence de bromure de tétrabutylammonium. A 8 g de ce composé en solution dans 60 ml de méthyléthylcétone (MEK) on a ajouté 3,02 g de bis-fluorosulfonylimidure de potassium. Le mélange a été agité magnétiquement pendant une heure à température ambiante puis filtré pour éliminer le toluènesulfonate de potassium insoluble. La solution a été versée dans un flacon taré adaptable sur un évaporateur rotatif et le solvant a été évaporé. Les dernières traces de MEK ont été éliminées sous vide de pompe primaire. Le résidu constitué par le bis-fluorosulfonylimidure de (4-octyloxyphényl)phényle iodonium se présente sous forme d'une huile visqueuse (8,04 g, 98%). On y a ajouté un poids égal de dichlorométhane pour obtenir un mélange fluide qui peut être manipulé. Les tests de solubilité ont été faits dans des flacons tarés après addition d'une quantité donnée de mélange et évaporation de la fraction volatile ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Les résultats des essais sont indiqués ci-dessous :

solvant $\Rightarrow$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	MEK	DVE-3	CDMDVE	E +DVE-3 1:1
Solubilité	$\infty$	$\infty$	s	s > 10 %	s > 10 %

solvant $\Rightarrow$	toluène	BVE-1	photo-1	PDMS 10	PDMS 500
Solubilité	s	s	c > 1 %	s > 2 %	s > 1 %

$\infty$  = miscibilité complète

s = solubilité > 20% en poids

c = compatible (absence de microséparation de phase visible optiquement)

DVE-3 = triéthylène glycol divinyl éther

BVE-1 = butanediolmonovinyléther

photo-1 = résine pour résist à amplification chimique :  
poly(t-butoxycarboxystyrène-co-cyanoéthyl-  
acrylate) 1:1

PDMS 10 =  $\alpha,\omega$ -triméthylsiloxypolydiméthylsiloxane ;  
viscosité 10 cSt, M  $\bar{A}$  1250

PDMS 500 =  $\alpha,\omega$ -triméthylsiloxypolydiméthylsiloxane ;  
viscosité 500 cSt, M  $\bar{A}$  17250

Cet exemple met en évidence les excellentes propriétés de solubilité de ces sels en particulier dans les solvants monomères et polymères de faible polarité et de caractère hydrophobe. Des résultats similaires sont obtenus avec les sels de bis-fluorosulfonimide de (dodécyloxyphényl)-phényliodonium (C12-O-iodonium) et d'octadécyloxy phényl)-phényliodonium (C18-O-iodonium) ayant des chaînes aliphatiques de respectivement 12 et 18 atomes de carbone.

#### Exemple 4

On a fait réagir 19,3 g de bromure de 2-éthylhexylmagnésium préparé à partir du bromure de 2-éthylhexyle avec 15,7 g de bromobenzène en présence de 500 mg de catalyseur de bis[bis (diphénylphosphino)éthane]palladium(0). 19 g de 2-éthylhexyl-benzène ainsi obtenu ont été dissous dans 60 ml d'un mélange équimolaire d'acide et d'anhydride trifluoroacétique maintenu à 0°C sous agitation, auquel on a ajouté 3,5 g d'iodure de sodium et 4,2 g d'anhydride iodique. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Ensuite, le produit résiduel a été dissous dans 30 ml d'acétonitrile, puis versé dans 200 ml d'eau contenant 10 g d'acétate de sodium, 2 g de sulfite de sodium et 14 g de bis-fluorosulfonimide de potassium. La phase organique a été extraite à l'aide de dichlorométhane et lavée à l'eau. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour laisser un liquide huileux de bis-fluorosulfonimide de bis-[4-(2-éthylhexyl-)]phényl-iodonium.

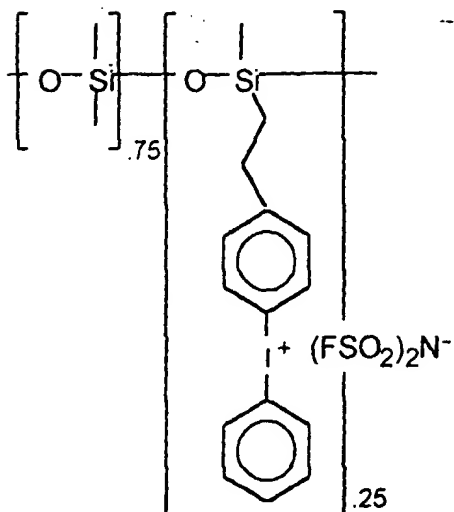
Ce composé ionique présente des caractéristiques de solubilité dans les hydrocarbures et les huiles de silicones comparables à celles de composés à chaînes alkyles plus longues tels que le bis(dodécylbenzène) iodonium associé à l'anion  $\text{PF}_6^-$ . Il a un caractère lipophile encore plus marqué que celui du composé de l'exemple 3. Il est particulièrement avantageux pour catalyser la réticulation des revêtements de silicone antiadhésifs et la polymérisation des monomères de faible polarité comme le cyclohexane-diméthanoldivinyl-éther, le 2-éthylhexylglycidyl-éther ou le 2-éthylhexyl-vinyl-éther.

#### Exemple 5

A 40 g d'allyloxybenzène dans 50 ml d'acide acétique on a ajouté goutte à goutte 78,4 g de phényliodosotoluènesulfonate dans 100 ml d'acide acétique, puis on a agité à température ordinaire pendant 2 heures. Le mélange réactionnel a ensuite été versé dans 1 l de dioxane, le précipité de toluènesulfonate d'(allyloxyphényl)-phényliodonium obtenu a été lavé à l'éther et séché. La transformation en bis-fluorosulfonimide a été effectuée en mélangeant 15 g de toluènesulfonate d'(allyloxyphényl) phényliodonium et 7 g de  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  dans 150 ml d'eau à 0°C. Le sel formé a été extrait avec 2 x 50 ml de dichlorométhane, puis le solvant a été évaporé.

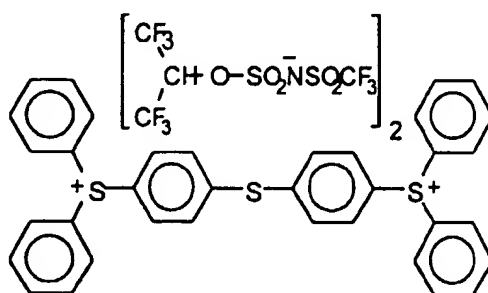
Le sel résiduel (constitué par le bis-fluorosulfonimide d'(allyloxyphényl)-phényliodonium) a été dilué par 60 ml de THF et introduit dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique et d'une entrée de gaz neutre (Argon), ledit ballon contenant 8,5 g d'un copolymère de diméthylsiloxane et d'(hydrogène) (méthyl)-siloxane (HMS 301 25% SiH,  $M_w$  1900 commercialisé par Gelest Inc., Tullytown, PA, USA) en solution dans 60 ml de THF, ainsi que 90 mg d'acide chloroplatinique  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Le mélange a été chauffé au reflux pendant 2 heures. On a ensuite ajouté 1 g de 1-hexène et la réaction a été continuée pendant 1 heure. Un prélèvement a montré la disparition complète de bandes IR de la liaison SiH, ce qui confirme l'hydrosilylation entre les groupements allyles du bis-fluorosulfonimide d'(allyloxyphényl)-phényliodonium et les groupes SiH du copolymère de diméthylsiloxane et d'(hydrogène) (méthyl)-siloxane. Le polymère ainsi obtenu, qui contient des groupes ioniques pendants, est précipité dans le méthanol et purifié par trois opérations de dissolution (THF) / précipitation (méthanol puis éther). Il peut être représenté par la formule suivante :





### Exemple 6

6,5 g de trifluorométhanesulfonamide  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  et 10,8 ml de pyridine dans 60 ml de dichlorométhane ont été refroidis à  $-15^\circ\text{C}$  et on a ajouté goutte à goutte 3,6 ml de chlorure de sulfuryle dans 10 ml de dichlorométhane, puis 4,6 ml de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. Le mélange a été agité pendant 1 heure à  $-15^\circ\text{C}$ , puis 4 heures à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ). Le mélange réactionnel a été filtré et le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif ; le résidu solide obtenu a été dissous dans 50 ml d'eau contenant 5 g d'acétate de sodium, 18,45 g de bis(hexafluorophosphate de bis[4-(diphénylsulfonio)phényl]thioéther finement pulvérisé (préparé au préalable selon la méthode d'Akhtar et al. (*Chem. Mat.* (1990), 2, 732 et K.T. Chang, US 4,197,174) ont été ajoutés, et le mélange a été agité à température de la pièce pendant 3 h dans un broyeur à rouleaux dans un flacon de polyéthylène rigide contenant des boulets d'oxyde de zirconium. La suspension obtenue a été filtrée et le solide résultant a été séché. On a ainsi obtenu 28 g (rendement : 78%) du composé de structure suivante :



### Exemple 7

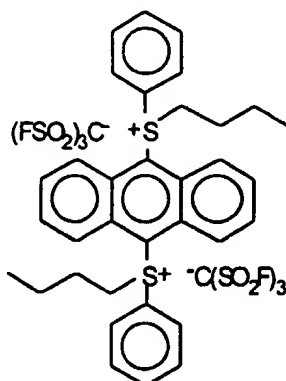
Le méthanesulfonate de bis(4-fluorophényl)-[4(4-benzoylphénylthio)phényl]sulfonium a été préparé selon la méthode de Abe et al. (US 5,534,557) par réaction de Friedel et Craft de l'acide benzoïque sur le diphénylthioéther, et condensation dans le réactif d'Eaton ( $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) (*J. Org. Chem.* (1973), 38, 4071) de la manière suivante : 15 g de (4-benzoyl-diphénylthioéther, 12,4 g de 4,4'-difluorodiphénylsulfoxide et 20,6 g de pentoxyde de phosphore ont été dissous dans 206 g d'acide méthane sulfonique et le mélange réactionnel a été maintenu pendant 3 heures à  $80^\circ\text{C}$ .

La solution contenant le méthanesulfonate de bis(4-fluorophényl)-[4(4-benzoylphénylthio)phényl]sulfonium qui s'est formé au cours de la réaction a été versée dans 700 ml d'eau contenant 200 g d'acétate de sodium et 12 g de bis-fluorosulfonylimidure de potassium. Le précipité de bis-fluorosulfonylimidure de bis (4-fluorophényl)-[4(4-benzoylphénylthio)phényl]sulfonium qui s'est formé a été séparé par filtration et recristallisé dans le 2-propanol. Analyse élémentaire : H : 3.06% ; C : 53.8% ; N : 2.03% ; F : 11% ; S : 18.6%.

**Exemple 8**

13,2 g de thiophénate de sodium et 19,04 g de 9,10-dibromoanthracène ont été dissous dans 100 ml de N-méthylpyrrolidone à 180°C. Le produit réactionnel (DPA) a été lavé à l'eau, puis recristallisé dans un mélange chloroforme / éthanol.

6 g de DPA, 4,2 g de bromobutane et 10 g de tris(fluorosulfonyl)méthylure de potassium ont été chauffés dans 40 ml de MEK dans un flacon étanche à 60°C pendant 24 heures, puis le mélange résultant a été filtré pour éliminer le bromure de potassium insoluble. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. On a obtenu le sel dont la structure est représentée par :



Ce sel est beaucoup plus actif, en fraction massique requise, ainsi qu'en cinétique de polymérisation, que les sels de sulfonium conventionnels. Contrairement à la méthode de préparation décrite dans Hacker et al. (US 4,760,013) pour le sel de  $\text{SbF}_6^-$ , aucun sel d'argent n'est requis pour la préparation de ce composé grâce à la solubilité des sels dérivés des anions de la présente invention dans des solvants dans lesquels les halogénures alcalins sont parfaitement insolubles.

**Exemple 9**

Un polythioéther a été préparé par réaction de 15 g de dimercaptohexane avec 18,67 g de 1,2-bis(2-chloroéthoxy)éthane dans 200 ml de N-méthylpyrrolidone à 150°C en présence de 10 g de carbonate de potassium. Le polymère a été précipité dans l'eau et purifié par plusieurs opérations de dissolution (THF) / précipitation (diéthyléther) et séparation par centrifugation dans un récipient unique. Le polymère se présente sous la forme d'une masse collante.

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique et d'une entrée de gaz neutre (Argon), 7 g du polymère ont été dissous dans 120 ml de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et on a ajouté goutte à goutte 4,8 g de 2-bromoacétophénone. Le mélange a été chauffé au reflux à 40°C. Un précipité est apparu rapidement. La réaction a été poursuivie 12 heures après l'apparition du précipité. Le bromure de polyphénacylsulfonium formé a été séparé par filtration et lavé avec du dichlorométhane et de l'éther.

5 g bromure de polyphénacylsulfonium ont été dissous dans 60 ml d'eau, la solution a été filtrée et 2,5 g de sel de potassium de bis(fluorosulfonyl)imide  $\text{K}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$  dans 25 ml d'eau ont été ajoutés sous agitation. Un précipité s'est formé immédiatement et l'agitation a été poursuivie pendant 1 h. Le polymère bisfluorosulfonylimidure de polyphénacylsulfonium a été séparé par filtration et séché (rendement quantitatif).

solvant $\Rightarrow$	Acétone	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	MEK	DVE-3	époxy /DVE3
solubilité	soluble	s	s	s > 3 %	s > 3 %

DVE-3 = triéthylène glycol divinyl éther

MEK = méthyléthylcétone

**Exemple 10**

Les propriétés de solubilité de certains composés polyioniques de la présente invention ont été comparées aux

propriétés d'un poly(iodonium) préparé selon Crivello & Lam (*J. Polym. Sci.; Polymer Chemistry*, (1979), **17**, 3845-3858). Le polyiodonium selon Crivello et al a été obtenu par une trans-addition du chlorure de (4,4'-N-maleimido) diphényliodonium avec le 1,10-décane-thiol dans le m-crésol en présence d'une base tertiaire, suivie d'une métathèse en présence de  $\text{NaPF}_6$ . Les composés de la présente invention ont été préparés de la même manière, mais en remplaçant pour la métathèse  $\text{NaPF}_6$  par l'un des sels suivants :  $\text{Na}^+(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{Na}^+[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2\text{N}^-$ ,  $\text{Na}^+(\text{FSO}_2)_3\text{C}^-$ . Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

$\downarrow$ anionsolvant $\Rightarrow$	Acétone	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	MEK	NMP	PEPC
$(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$	soluble	s	s	s	s
$[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2\text{N}^-$	s	s	s	s	s
$(\text{FSO}_2)_3\text{C}^-$	s	s	s	s	s
$\text{PF}_6^-$	insoluble	i	i	i	i

MEK = méthyléthylcétone

PEPC = carbonate de propylène + carbonate d'éthylène

NMP = N-méthylpyrrolidone

Des différences marquées de solubilité sont aussi observées avec les sels de polysulfonium linéaires décrits par Kuczinski (US 5,550,171) qui ne sont solubles que dans des solvants de paramètre de solubilité égal à  $22 \text{ MPa}^{1/2}$ , correspondant à la N-méthylpyrrolidone NMP et au carbonate de propylène. Les photoamorceurs obtenus en remplaçant l'anion  $\text{MF}_6^-$  ( $\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) par ceux de l'invention tels que  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$  ou  $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2\text{N}^-$  deviennent solubles dans des solvants communs et faciles d'emploi ayant des paramètres de solubilité inférieurs à  $15 \text{ MPa}^{1/2}$  tels que la méthyléthylcétone, l'acétone, l'acétonitrile.

#### Exemple 11

10 g d'hexafluorophosphate de (cumène)cyclopentadiényle-fer (Irgacure 261, Ciba-Geigy, Suisse) (noté  $[(\text{Fe})^+\text{PF}_6^-]$ ) ont été mis en solution dans 50 ml de dichloroéthane. A cette solution ont été ajoutés 5,7 g de bis-fluorosulfonylimidure de potassium en solution dans 15 ml de nitrométhane. Le mélange a été agité 1 heure et le précipité d'hexafluorophosphate de potassium  $\text{KPF}_6$  a été séparé par filtration. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour laisser une poudre orange constituée par le bis-fluorosulfonylimidure de (cumène)-cyclopentadiényle-fer, très soluble dans les solvants usuels et les monomères vinyliques.

Les résultats des essais de solubilité sont donnés ci-après.

solvant $\Rightarrow$	Acétone	MEK	DVE-3	CDMDVE	E + DVE-3 1:1
$[(\text{Fe})^+(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-]$	soluble	s	s	s > 8 %	s > 5 %

CDMDVE = cyclohexanediméthanoldivinyléther

E = bisphénol A diglycidyléther.

DVE-3 = triéthylène glycol divinyl éther

MEK = méthyléthylcétone

Selon le même procédé, on a fait réagir 10 g d'Irgacure 261 et 7 g de (fluorosulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)

imidure de potassium  $K(\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{CF}_3$  pour obtenir le (fluorosulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imidure de (cumène) cyclopentadiényle-fer  $[[\text{Fe}]]^+[(\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{CF}_3]^-$  d'une manière quantitative.

### Exemple 12

A 10 g de butylferrocène (Aldrich, Milwaukee USA) en solution dans 50 ml d'acétonitrile maintenus à 0°C on a ajouté 1 ml de brome dilué dans 5 ml de d'acétonitrile. A la solution bleue obtenue, on a ajouté 9,5 g bis-fluorosulfonylimidure de potassium. Le mélange a été agité 1 heure et le précipité de bromure de potassium a été séparé par filtration. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. On obtient une huile bleu foncé qui recristallise par trituration avec de l'éther. Le bisfluorosulfonylimidure de butylferricinium obtenu sous forme de cristaux, a été lavé à l'éther et conservé à l'abri de la lumière.

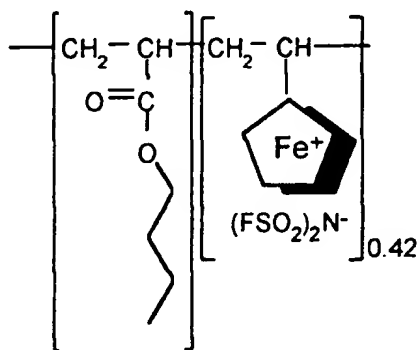
Analyse élémentaire: H 4.7; C 43,8; N 3.65; F 14.8; S 16.8.

### Exemple 13

A 5 g de 1,2-diferrocénylthane (commercialisé par Aldrich C°, Milwaukee, USA) en solution dans 50 ml de toluène on a ajouté 3,4 g de [bis(trifluoroacétoxy)iodo]-benzène. Un précipité bleu s'est formé immédiatement. Il a été séparé, lavé à l'éther et séché. 5 g du solide obtenu ont été mis en solution dans 25 ml d'eau et on y a ajouté 3,6 g de bis (fluorosulfonyl)imidure de potassium. Le précipité du dimère du ferrocène sous forme de sel de l'anion imidure a été obtenu avec un rendement quantitatif sous forme d'une poudre cristalline bleue.

### Exemple 14

A 6 g d'un copolymère de vinylferrocène (commercialisé par Aldrich C°, Milwaukee, USA) et de méthacrylate de butyle contenant 42% de motifs organométalliques obtenu par polymérisation radicalaire induite par l'azobis(butyronitrile) en solution dans le toluène on a ajouté 3,3 g de [bis (trifluoroacétoxy)iodo]benzène (commercialisé par Aldrich). Un précipité bleu s'est formé immédiatement et a été séparé, lavé à l'éther pour éliminer l'excès d'oxydant et séché. 5 g de ce composé poly(ionique) de ferricinium associé à l'anion trifluoroacétate ont été mis en suspension dans 25 ml d'eau à laquelle ont été ajoutés 2,2 g de bis(fluorosulfonyl)imidure de potassium. Le précipité du composé polyionique de l'anion imidure du polyferricinium a été obtenu avec un rendement quantitatif sous forme d'une poudre amorphe bleue soluble dans la plupart des solvants usuels.



### Exemple 15

Un oligomère de diazonium a été préparé selon la méthode décrite dans U.S. 2,714,066, par condensation du chlorozincate de 4-diazodiphénylamine avec le formaldéhyde. 25 g de ce composé poly(ionique) ont été dissous dans 500 ml d'eau maintenue à 0°C et contenant 50 g d'acétate de sodium et 28 g de di-sel de sodium de l'acide éthylène-diaminetétraacétique (EDTA). On a ajouté alors 17 g de sel de potassium de la bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans 50 ml d'eau. Le composé poly(ionique) a été séparé par filtration et séché (rendement quantitatif), et conservé à 0°C à l'abri de la lumière. Ce composé est très soluble dans les solvants organiques usuels moyennement polaires tels que la MEK, et soluble dans les monomères de type DVE-3 ou PEPC et les éthers glycidiques.

**Exemple 16**Photoresist négatif

5 2g de poly(4-hydroxystyrène)-*co*-styrène (8:2) (commercialisé par Shinetsu, Japon) en solution dans 20 ml diméthylformamide ont été ajoutés à 9,7 ml d'une solution 1M d'hydroxyde de potassium dans le méthanol contenant 1,3 g de chloroéthylvinyléther. La solution a été chauffée à 80°C pendant 1 heure et le mélange réactionnel a été versé dans 100 ml d'eau où le poly(4-vinyloxyéthyl)-styrène-*co*-styrène formé a précipité. Le polymère a été purifié par plusieurs opérations de dissolution précipitation dans l'acétone (solvant) / eau (précipitant) et acétone (solvant) / éther (précipitant).

10 1 g de poly(4-vinyloxyéthyl)-styrène-*co*-styrène et 20 mg du polymère de l'exemple 5 dans 10 ml de MEK ont été déposés à la tournette sur un substrat de silicium de manière à former un film de 0,5 µm d'épaisseur. Le film a été soumis à une exposition de 1 MJ/cm<sup>2</sup> obtenue par un laser KrF à travers un masque interférentiel. Le développement a été effectué par le THF. La résolution obtenue, observée par microscope électronique (SEM) est de l'ordre de l'épaisseur du film, soit 0,5 µm. Ce photorésist ne contient aucun élément métallique susceptible de contaminer le silicium.

**Exemple 17**Photorésist positif

20 1g de poly(4-t-butoxycarboxystyrène) dans le dichloroéthane et 60 mg du polymère de l'exemple 9 ont été déposés à la tournette sur un substrat de silicium de manière à former un film de 0,5 µm d'épaisseur. Le film a été soumis à une exposition de 1 MJ/cm<sup>2</sup> obtenue par un laser KrF à travers un masque interférentiel. Le développement a été effectué par une solution à 4% d'hydroxyde de tétraméthyl ammonium dans l'eau. La résolution obtenue, observée par microscope électronique (SEM) est de l'ordre de l'épaisseur du film, soit 0,5 µm. Ce photorésist ne contient aucun élément métallique susceptible de contaminer le silicium.

**Exemple 18**

30 Les propriétés de photo-amorçage des produits de l'invention sont illustrées par les résultats rassemblés dans le tableau suivant. Les composés polyioniques des exemples précédents ont été utilisés à raison de 1% en poids dans différents monomères et irradiés par un rayonnement U.V. à 254 nm avec une puissance de 1900 mW/cm<sup>2</sup> pendant une durée de 5 secondes, suivie d'une période de 10 minutes permettant la propagation des espèces générées dans le milieu (postcure).

Monomère ⇒ photoamorceur ↓	DVE3	Epoxy + DVE3	CHDM + 10% PEPC	cyClohène- époxyde polysiloxane *	α- méthyl- styrène
Ex. 1	++	++	++		
Ex. 2	++	++	++	+	
Ex. 3	++	++	+	+	+
Ex. 4	++	++	+	+	+
Ex. 5	++	++	+	+	+
Ex. 6	++	++	+	+	
Ex. 7	++	++	+	+	
Ex. 8	++	++	+	+	
Ex. 9	++	++	+	+	+
Ex. 10	++	++	+		
Ex. 11	++	++	+	+	+
Ex. 12	++	++	+	+	
Ex. 13	++	++	+	+	
Ex. 14	++	++	+	+	
Ex. 15	++	++	+	+	

\* réticulation

++ polymérisation très exothermique donnant un polymère coloré.

+ polymérisation donnant une résine non collante.

## Revendications

1. Composé ionique comprenant au moins un groupement  $A^+X^-$ , caractérisé en ce que :

- $A^+$  est un groupe cationique choisi dans le groupe constitué par les groupements biaryliodonium, les groupements arylsulfonium, les groupements arylacysulfonium, les groupements diazonium et les cations organométalliques comprenant un métal de transition complexé par au moins un cycle insaturé comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, ledit groupe cationique faisant éventuellement partie d'une chaîne polymère ;
- $X^-$  est un anion imidure  $[FSO_2NSO_2R'_F]^-$  ou  $[R_FCH_2OSO_2NSO_2R'_F]^-$  ou  $[(R_F)_2CHOSO_2NSO_2R'_F]^-$ , ou un anion méthylure  $[FSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$  ou  $[R_FCH_2OSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$  ou  $[(R_F)_2CHOSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$  dans lesquels :

1) Q représente :

- H-, Cl-, F-, Br- ou CN- ;
- un radical alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- un radical aryle ou alkylaryle ou arylalkyle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- un groupe  $R''_F$ , un groupe  $R''_F SO_2$ , un groupe  $R''_F CH_2 O-SO_2$  ou un groupe  $(R''_F)_2 CHO-SO_2$  ;

2)  $R_F$  et  $R'_F$ , ainsi que  $R''_F$  le cas échéant lorsque  $X^-$  est un anion méthylure, sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe constitué par le fluor, par les groupements perhaloalkyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par les groupements (perhaloalkyl)alcoxy ayant de 2 à 30 atomes de carbone, par les groupements cycloaliphatiques perhalogénés ayant de 3 à 30 atomes de carbone contenant éventuellement des hétéroatomes choisis parmi O et N et/ou portant éventuellement au moins un chaînon

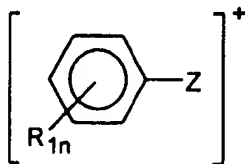
perhaloalkyle, et par les groupements aryles perhalogénés ayant de 6 à 30 atomes de carbone; ou bien  
 3)  $R_F$  et  $R'_F$  forment ensemble un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires perfluorés  
 ayant de 2 à 8 atomes de carbone; ou bien

4) lorsque  $X^-$  est un anion méthylure,  $R'_F$  et  $R''_F$  d'une part, ou  $R_F$  et  $R'_F$  d'autre part forment ensemble  
 un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires perfluorés ayant de 2 à 8 atomes de  
 carbone.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anion est un anion sulfonimidure répondant à l'une des  
 formules suivantes  $[FSO_2NSO_2R'_F]^-$ ,  $[CF_3CH_2OSO_2NSO_2R'_F]^-$  et  $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2R'_F]^-$ , ou un anion sulfo-  
 nylméthylure répondant à l'une des formules  $[FSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$ ,  $[CF_3CH_2OSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$  ou  
 $[(CF_3)_2CHOSO_2C(Q)SO_2R'_F]^-$ , dans lesquelles  $R'_F$  est F,  $CF_3CH_2O^-$ ,  $(CF_3)_2CH-O^-$  ou un groupement perfluoro-  
 alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et Q est choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène,  $FSO_2^-$ ,  
 $CF_3CH_2O-SO_2^-$ ,  $(CF_3)_2CH-O-SO_2^-$ , les groupements alkyles, aryles, alkylaryles ou arylalkyles ayant au plus 30  
 atomes de carbone, les groupements perfluoroalkylsulfonyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et les groupe-  
 ments perfluoroalkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone; ou bien Q et  $R'_F$  forment ensemble un groupement  
 divalent alkylène linéaire perfluoré ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

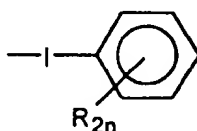
3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anion est choisi dans le groupe constitué par  $(FSO_2)_2N^-$ ,  
 $(FSO_2)_3C^-$ ,  $(FSO_2)_2CH^-$ ,  $(CF_3CH_2OSO_2)_2N^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2]_2N^-$ ,  $(CF_3CH_2OSO_2)_2CH^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2]_2CH^-$ ,  
 $[(CF_3)_2CHOSO_2]_3C^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2]_3C^-$ ,  $[FSO_2NSO_2CF_3]^-$ ,  $[FSO_2NSO_2C_2F_5]^-$ ,  $[(CF_3)_2CHO-SO_2NSO_2CF_3]^-$ ,  
 $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2CF_3]^-$ ,  $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2C_2F_5]^-$  et  $[(CF_3CH_2OSO_2NSO_2C_2F_5)]^-$ .

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cation  $A^+$  répond à la formule

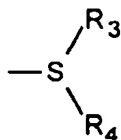


dans laquelle Z est choisi dans le groupe constitué par :

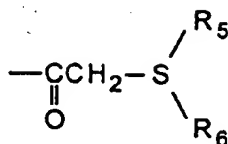
- les groupements arylidonium



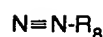
- les groupements sulfonium



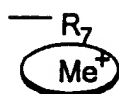
- les groupements acylsulfonium



- les groupements diazonium



- les groupements organométalliques



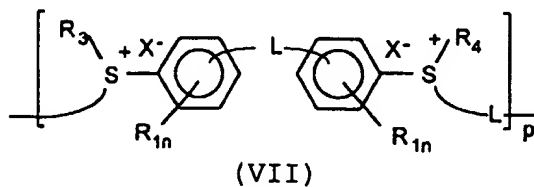
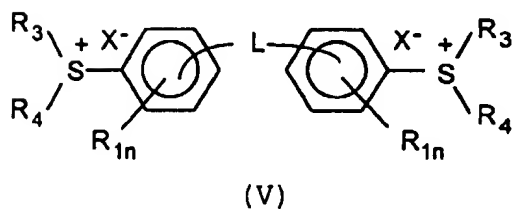
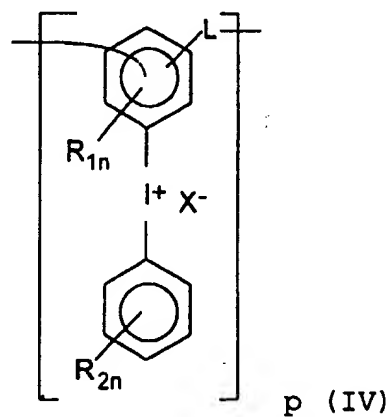
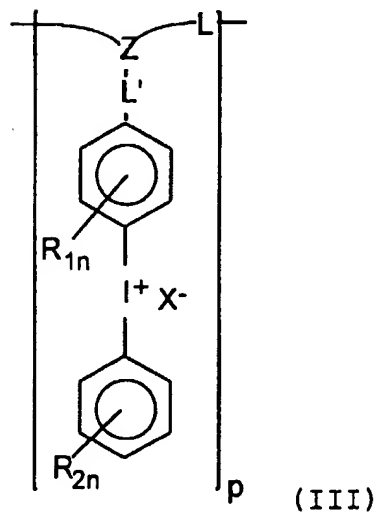
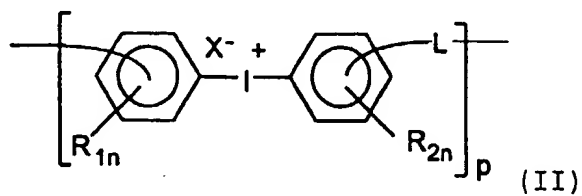
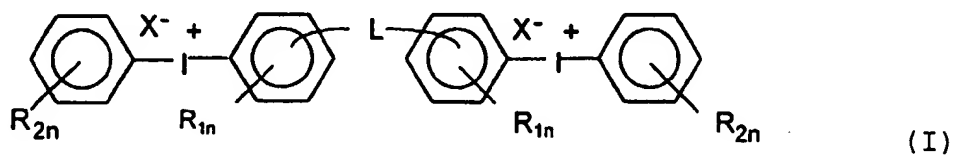
et dans laquelle  $R_{1n}$  représente de 1 à 4, de préférence 1 à 2 groupements identiques ou différents liés à l'un quelconque des atomes de carbone libres du groupe aryle,  $R_{2n}$  représente de 1 à 4, de préférence de 1 à 2 groupements identiques ou différents liés à l'un quelconque des atomes de carbone libres du groupe aryle, et les groupements  $R_{1n}$ ,  $R_{2n}$ , et  $R_3$  à  $R_8$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi :

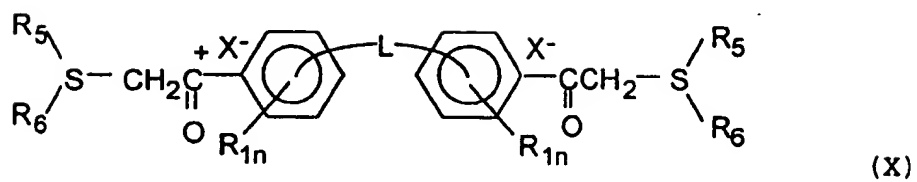
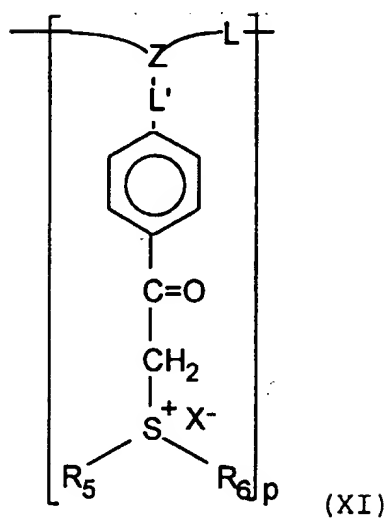
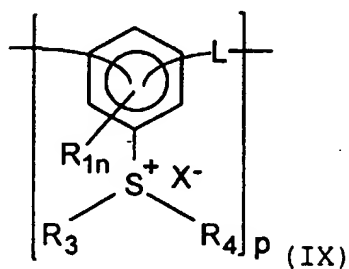
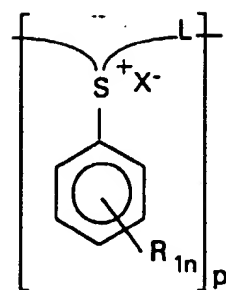
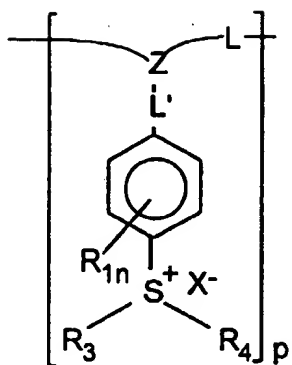
- les radicaux alkyles ou arylalkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux alkényles ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux aryles ou alkylaryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone, incluant ceux qui ont des noyaux condensés ;
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et choisis dans le groupe constitué par les oxaalkyles, les azaalkyles, les thiaalkyles, les phosphalkyles, les oxaalkylènes, les azaalkylènes, les thiaalkylènes, les phosphalkylènes,
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et incluant un groupement sulfoxyde, un groupement sulfone, un groupement oxyde de phosphine, un groupement phosphonate, tous ces radicaux étant obtenus par addition d'oxygène sur les atomes de soufre ou de phosphore ;
- les radicaux hétérocycliques aromatiques ou alicycliques comprenant au moins un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par O, N, S et P ;
- -NO, -CN, -OH, -Cl, -Br, -I, -F ;
- ou bien deux substituants choisis parmi les  $R_{1n}$  et/ou deux substituants choisis parmi les  $R_{2n}$ , ou les substituants  $R_3$  et  $R_4$ , ou les substituants  $R_5$  et  $R_6$  forment ensemble un radical divalent qui forme un cycle avec le groupement qui les porte, ledit radical divalent étant choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylènes linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les biradicaux benzo portant éventuellement au moins un substituant choisi de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, oxaalkyles ou alcényles ayant de 1 à 10 atomes de carbone, les groupements oxaalkylènes répondant à la formule  $-\text{R}'-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-\text{OR}'-$  ou  $-\text{R}'-[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_q-\text{OR}'-$  dans lesquels  $\text{R}'$  est H ou un radical alkylène linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq q \leq 22$ .

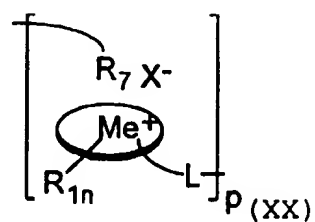
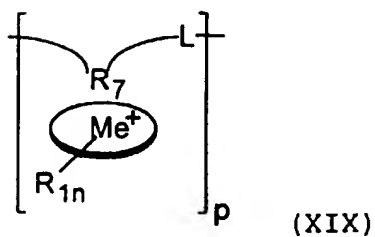
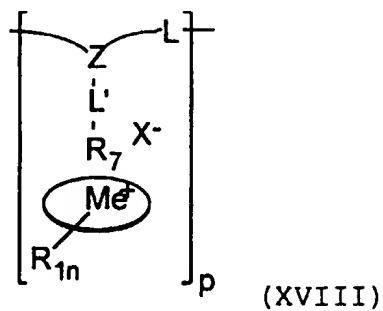
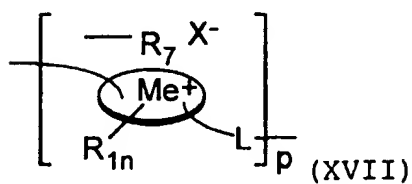
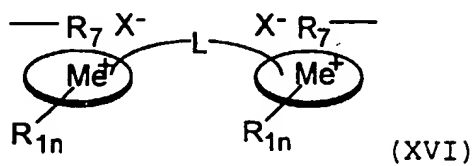
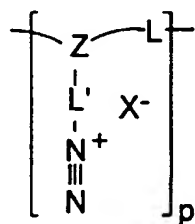
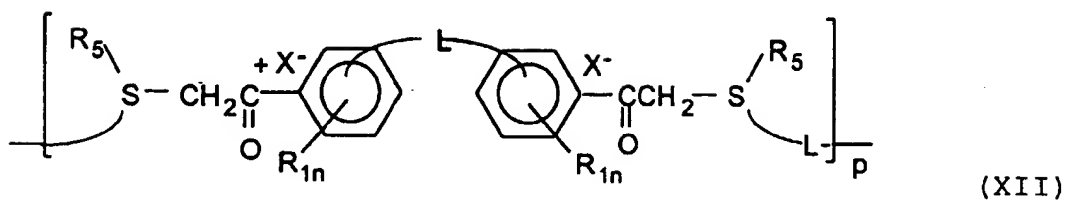
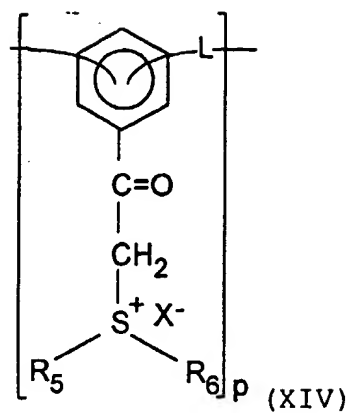
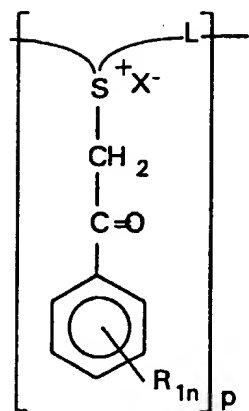
5. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les substituants  $R_{1n}$ ,  $R_{2n}$ , et  $R_3$  à  $R_8$  sont choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle, le phényle, les oxaalkyles répondant à la formule  $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-$  ou  $\text{R}-[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_y-$  dans lesquels R est H ou un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq y \leq 22$ .
6. Composé ionique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par une partie polycationique  $(A^+)_p$  comprenant plusieurs unités onium et par un nombre d'anions  $X^-$  suffisant pour assurer la neutralité électrique du composé, les unités onium étant choisies dans le groupe constitué par les biaryliodonium, les arylsulfonium, les arylacylsulfonium, les diazonium, les cations organométalliques comprenant un métal de transition complexé par au moins un cycle insaturé comprenant de 4 à 12 atomes de carbone.



7. Polymère ionique selon la revendication 6, constitué par un sel de polyiodonium répondant à l'une des formules (I) à (IV) suivantes, ou par un sel de polysulfonium répondant à l'une des formules (V) à (IX) suivantes, ou par un sel de polyacylsulfonium répondant à l'une des formules (X) à (XIV) suivantes, ou par un sel de polydiazonium répondant à la formule (XV) suivante, ou par un sel de polyonium organométallique, répondant à l'une des formules (XVI) à (XX) suivantes :







dans lesquelles :

a1)  $R_{1n}$  représente de 1 à 4, de préférence 1 à 2 groupements identiques ou différents liés à l'un quelconque des atomes de carbone libres du groupe aryle,  $R_{2n}$  représente de 1 à 4, de préférence de 1 à 2 groupements identiques ou différents liés à l'un quelconque des atomes de carbone libres du groupe aryle, les groupements  $R_{1n}$  et  $R_{2n}$  ainsi que les groupements  $R_3$  à  $R_8$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi :

- les radicaux alkyles ou arylalkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux alkényles ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les radicaux aryles ou alkylaryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone, incluant ceux qui ont des noyaux condensés ;
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et choisis dans le groupe constitué par les oxaalkyles, les azaalkyles, les thiaalkyles, les phosphaaalkyles, les oxaalkylènes, les azaalkylènes, les thiaalkylènes, les phosphaaalkylènes,
- les radicaux ayant de 1 à 30 atomes de carbone et incluant un groupement sulfoxyde, un groupement sulfone, un groupement oxyde de phosphine, un groupement phosphonate, tous ces radicaux étant obtenus par addition d'oxygène sur les atomes de soufre ou de phosphore ;
- les radicaux hétérocycliques aromatiques ou alicycliques comprenant au moins un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par O, N, S et P ;
- $-NO$ ,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-F$  ;

ou bien deux substituants choisis parmi les  $R_{1n}$  et les  $R_{2n}$  et/ou les substituants  $R_3$  et  $R_4$  et/ou les substituants  $R_5$  et  $R_6$  forment ensemble un radical divalent qui forme un cycle avec le groupement qui les porte, ledit radical divalent étant choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylènes linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, par les biradicaux benzo portant éventuellement au moins un substituant choisi de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, oxaalkyles ou alcényles ayant de 1 à 10 atomes de carbone, par les groupements oxaalkylènes répondant à la formule  $-R'-(OCH_2CH_2)_q-O-R'$  ou  $-R'-[OCH(CH_3)CH_2]_q-O-R'$  dans lesquels  $R'$  est un radical alkylène linéaire ayant de 0 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq q \leq 22$  ;

a2)  $L'$  représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylènes linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, par les groupements phénylènes substitués ou non, par les groupements oxaalkylènes répondant à la formule  $-R'-(OCH_2CH_2)_q-O-R'$  ou  $-R'-[OCH(CH_3)CH_2]_q-O-R'$  dans lesquels  $R'$  est un radical alkylène linéaire ayant de 0 à 18 atomes de carbone et  $1 \leq q \leq 22$ , par  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $>C=O$ , par les groupements siloxanes  $-R'-O-[Si(R)_2O]_r-R'$  ou  $-O-[Si(R)_2O]_r-$   $1 \leq r \leq 40$  dans lesquels  $R'$  a la signification donnée ci-dessus et  $R$  est choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle, le phényle, (de préférence  $R = CH_3$  ou phényle) ou par une liaison directe entre deux atomes de carbone de deux groupes aryles non condensés ;

a3)  $L$  représente un radical divalent choisi dans le groupe défini au point a2) ci-dessus pour  $L'$  ; ou bien  $L$  représente un segment constitué par au moins une unité monomère non ionique ou possédant un groupement ionique non sensible à l'action d'un rayonnement actinique ( $L$  représentant dans ce cas l'espacement moyen entre les groupements ioniques actifs) ;

a4)  $p$  représente le nombre d'unités récurrentes,  $2 \leq p \leq 1000$

a5)  $Z$  représente  $CH$ ,  $CR$ ,  $N$ ,  $SiR$ ,  $SiRO_3$ ,  $R$  étant choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 18 atomes de carbone, le 2-éthylhexyle et le phényle ;

a6)  $Me$  représente un métal de transition choisi dans le groupe des éléments de transition des colonnes 3 à 12 (lignes 3 à 6) de la classification périodique.

8. Procédé de préparation d'un polymère ionique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer une métathèse dans l'eau ou dans un mélange eau/alcool léger entre un sel  $(A^+X_1^-)_p$  du polycation  $(A^+)_p$  et un composé  $A_1^+X^-$  solubles dans le milieu réactionnel, l'anion  $X_1^-$  ayant un caractère hydrophile, et le cation  $A_1^+$  étant choisi parmi les métaux alcalins et les métaux alcalin-terreux.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'anion  $X_1^-$  est un hydroxyde, un chlorure, un bromure, un hydrogénosulfate, un dihydrogénophosphate ou un méthylsulfonate.

10. Procédé de polymérisation ou de réticulation de monomères ou de prépolymères capables de réagir par voie cationique, caractérisé en ce que l'on utilise un composé selon la revendication 1 comme photoamorceur source d'acide catalysant la réaction.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les monomères sont choisis dans le groupe constitué par les composés qui comportent une fonction éther cyclique, une fonction thioéther cyclique ou une fonction amine cyclique, les composés vinyliques, les éthers vinyliques, les oxazolines, les lactones et les lactames.
- 5 12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le prépolymère est choisi dans le groupe constitué par les composés dans lesquels des groupements époxy sont portés par une chaîne aliphatique, une chaîne aromatique, ou une chaîne hétérocyclique.
- 10 13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger le photoamorceur avec au moins un monomère ou prépolymère capable de polymériser par voie cationique, et à soumettre le mélange obtenu à un rayonnement actinique ou un rayonnement  $\beta$ .
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est soumis au rayonnement après avoir été mis sous forme d'une couche mince.
- 15 15. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la quantité de photoamorceur utilisé est comprise entre 0,01 et 15 % en poids par rapport au poids de monomère ou de prépolymère.
- 20 16. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le photoamorceur est utilisé sous forme d'une solution dans un solvant inerte vis à vis de la réaction de polymérisation.
- 25 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le solvant inerte est choisi dans le groupe constitué par l'acétone, la méthyl-éthyl cétone, l'acétonitrile, le carbonate de propylène, la  $\gamma$ -butyrolactone, les éther-esters des mono-, di-, triéthylène ou propylène glycols, les éther-alcools des mono-, di-, tri-éthylène ou propylène glycols, les esters de l'acide phthalique ou de l'acide citrique.
- 30 18. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un solvant ou d'un diluant constitué par un composé réactif vis à vis de la polymérisation.
- 35 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le composé réactif est choisi dans le groupe constitué par les mono et di éthers vinyliques des mono-, di-, tri-, tétra-éthylène ou propylène glycols, le trivinyl éther triméthylolpropane et le divinyléther du diméthanol-cyclohexane, la N-vinylpyrrolidone, le 2-propényléther du carbonate de propylène.
- 40 20. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on ajoute un photosensibilisateur au milieu réactionnel.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le photosensibilisateur est choisi dans le groupe constitué par l'anthracène, le diphenyl-9,10-anthracène, le pérylène, la phénothiazine, le tétracène, la xanthone, la thioxanthone, l'isopropylthioxanthone, l'acétophénone, la benzophénone, les 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines et leurs dérivés, en particulier les dérivés de substitution sur les noyaux aromatiques par des radicaux alkyles, oxa- ou aza-alkyles.
- 45 22. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le mélange réactionnel contient en outre au moins un monomère ou prépolymère capable de polymériser par voie radicalaire et un composé capable de libérer un amorceur de polymérisation radicalaire sous l'effet du rayonnement actinique ou du rayonnement  $\beta$  ou sous l'action de la chaleur.
- 50 23. Procédé de modification des propriétés de solubilité d'un polymère possédant des groupements sensibles aux acides, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre ledit polymère à un rayonnement actinique ou un rayonnement  $\beta$ , en présence d'un composé selon la revendication 1.
- 55 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le polymère contient des motifs ester ou des motifs aryléther d'alcool tertiaire.
25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polyacrylates de tertiobutyle, les polyitaconates de tertiobutyle, le poly(tertiobutoxycarbonyloxystyrène), le poly(tertiobutyloxystyrène).
26. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre pour l'amplification chimique de pho-

torésists.

27. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à l'aide d'un composé répondant à l'une des formules (III), (VI), (IX), (XV) ou (XVIII).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55